ORSAY
N° d'ordre : 2422

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT
Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES (CHIMIE)

par

Philippe NECTOUX

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DE LA DYNAMIQUE DE COMPOSES FLUORES EN PHASE LIQUIDE

Soutenue le 23 avril 1981, devant la Commission d'Examen

Mme	MARX	Président
MM.	LASCOMBE	
	MEYER	
	PERCHARD	
	DRIFFORD	

REMERCIEMENTS

.Ce travail a été réalisé grâce à une bourse du C.E.A.. J'exprime ma gratitude aux responsables qui m'ont accordé leur confiance. En particulier, je remercie M. Massignon qui m'a accueilli dans son service, puis M. Rigny qui lui a succédé à la tête du Département de Physico-Chimie et qui a montré un grand intérêt pour mes travaux.

Je dois rendre hommage à la mémoire de M. le Professeur Magat qui assurait la direction de cette thèse et dont la disparition m'a privé du soutien et de la haute compétence scientifique.

Mme le Professeur Marx a accepté d'assurer la présidence du jury. Sa présence m'honore.

MM. les Professeurs Lascombe, Meyer et Perchard ont bien voulu juger ce travail, je leur adresse mes plus vifs remerciements.

M. Drifford m'a accueilli chaleureusement dans son laboratoire. Il a inspiré ce travail et l'a dirigé avec efficacité. J'ai particulièrement apprécié les facilités matérielles qu'il m'a accordées, la grande liberté dont j'ai bénéficié pour la réalisation de mon travail, l'initiation aux nombreuses techniques que j'ai reçue au sein de son équipe et la possibilité de mettre en pratique mon goût pour l'instrumentation. Je l'en remercie très sincèrement.

M. Gilbert m'a initié aux techniques de la diffusion Raman. Ses travaux et ses nombreux conseils m'ont guidé en permanence. Je lui en garde une grande reconnaissance.

Les études en solution ont été réalisées en étroite collaboration avec M. Vinit. J'ai apprécié son aide, qu'il trouve ici le témoignage de mon amitié.

Je ne saurais oublier mes collègues du laboratoire : M. Dalbiez, Mmes Bretheau et Menez, Mlle Tivant, MM. Belloni et Gouzerh pour la sympathique ambiance qu'ils ont entretenue et qui m'a aidé à mener à son terme ce travail.

Je remercie vivement Mme Bonguet qui a assuré avec une grande compétence et une extraordinaire célérité, la tâche ingrate de dactylographier ce manuscrit.

Enfin, j'oublie certainement de nombreuses personnes qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail, je les assure, sans pouvoir tous les nommer, de mon amicale sympathie.

UNIV. LEIDEN BIBL.

TABLE DES MATIERES

	Pages
Chapitre I - GENERALITES	1
I.A. Introduction	1
I.B. Influence de la dynamique moléculaire sur le profil des bandes de vibration	4
I.B.1. Fonction d'autocorrélation et spectre	4
I.B.2. Facteurs influençant le profil des raies	8
I.B.2.1. La relaxation de vibration	8
I.B.2.2. La relaxation de rotation	10
Chapitre II - THEORIES DE LA RELAXATION	15
II.A. Relaxation de rotation	15
II.A.1. Modèle de Debye	15
II.A.2. Modèles de Gordon	21
II.A.2.1. Modèle M	23
II.A.2.2. Modèle J	24
II.A.2.3. Formalisme de Mc Clung	25
II.A.3. Contours des spectres du gaz	30
II.A.4. Modèle de sphères dures rugueuses de Chandler	31
II.A.5. Couplage de Coriolis	39
II.B. Relaxation de vibration	44

Pages

Chapitre III - PARTIE EXPERIMENTALE 49

III.A. Composés étudiés 49

III.A.1. NOF_3 50
III.A.2. PF_3 56
III.A.3. SF_6/O_2 - SF_6/Kr 60
III.A.4. Mélange CF_4-Ar 63

III.B. Appareillage 65

III.B.1. Infrarouge 65

III.B.1.1. La spectroscopie par transformée de Fourier 65
III.B.1.2. Montage expérimental 70

III.B.2. Raman 71

III.B.2.1. Le spectromètre Coderg T800 71
III.B.2.2. Le cryostat et la rampe de remplissage 75

III.C. Résultats expérimentaux et interprétation 82

III.C.1. NOF_3 82

III.C.1.1. Etude infrarouge de NOF_3 gazeux 82

III.C.1.1.1. Analyse des transitions rotationnelles dans les bandes ν_1 et ν_2 82
III.C.1.1.2. Détermination des constantes de Coriolis 94
III.C.1.1.3. Intensités intégrées infrarouges de NOF_3 101

III.C.1.2. Etude Raman de NOF_3 107

III.C.1.2.1. Profil des raies du gaz 107
III.C.1.2.2. Mouvements monomoléculaires dans NOF_3 liquide 109
III.C.1.2.3. Interaction dipolaire de transition 122

III.C.2. PF_3 127

III.C.2.1. Spectres du gaz 127
III.C.2.2. Profil des raies en phase liquide 127

III.C.3. SF_6 dissous dans l'oxygène et le krypton liquides 135

III.C.4. CF_4 en solution dans l'argon 145

Pages

Chapitre IV - CONCLUSION 153

ANNEXE I - Calcul du paramètre $\tau_{//}$ à partir du modèle de Debye pour des contributions quelconques ΔK 157

ANNEXE II - Calcul des populations des états vibrationnels par effet thermique 161

ANNEXE III - Calcul de la densité de CF_4 dans l'argon 163

BIBLIOGRAPHIE 175

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0015

Chapitre I

GENERALITES

I.A. INTRODUCTION

La dynamique moléculaire des liquides a connu un grand intérêt depuis quelques années, en particulier l'étude des mouvements monomoléculaires et des phénomènes collectifs à partir du profil des raies de diffusion Raman. L'avènement vers les années 1965 de lasers fiables, a permis d'obtenir des contours de bandes Raman représentatifs des diverses relaxations d'énergie dans les liquides. C'est une technique spectroscopique sensible à la dynamique du milieu parmi bien d'autres : les résonances magnétique nucléaire et paramagnétique électronique, la relaxation diélectrique, l'absorption infrarouge, la diffusion de la lumière Rayleigh-Brillouin, et la diffusion quasi-élastique des neutrons.

Ce travail présente l'analyse des profils des spectres de diffusion Raman spontanée et d'absorption infrarouge pour des composés fluorés purs et en solution dans des solvants inertes. Il fait suite aux travaux de Rousson [1] et Gilbert [2] sur la structure et la dynamique monomoléculaires et collectives d'interhalogènes, de molécules globulaires (CF_4 et SF_6) et de NF_3 en phases condensées.

Pour préciser les limites des modèles utilisés par Gilbert, décrivant au mieux les mouvements moléculaires et les interactions dans les liquides, nous avons étudié deux composés purs : NOF_3, toupie symétrique dont les propriétés géométriques prévoient une isotropie de mouvement et PF_3, de forme semblable mais dont l'anisotropie structurale est supérieure à NF_3. L'analyse des spectres de deux composés globulaires, SF_6 et CF_4 en solution dans l'oxygène, le

krypton et l'argon, permet de suivre la dynamique monomoléculaire et les phénomènes collectifs en fonction de la densité. Dans ce but, les techniques expérimentales ont été affinées, notamment par l'emploi d'une nouvelle cellule de cryostat, permettant l'étude de tels composés liquides du point triple au point critique. Une grande rigueur expérimentale a été recherchée pour tester valablement les modèles employés.

L'exposé des résultats met l'accent sur les deux facteurs essentiels qui perturbent les bandes Raman :

- les mouvements de rotation qui dominent dans l'ensemble des spectres ;

- la relaxation de vibration dont la seule contribution importante est l'interaction dipolaire de transition, sensible dans les raies à forte activité infrarouge.

Dans le premier chapitre, consacré aux généralités sur l'interprétation des spectres Raman, nous rappelons le formalisme de Gordon reliant le profil des bandes Raman à la fonction d'autocorrélation du tenseur de polarisabilité, et les conditions de la séparation des mouvements de vibration et de rotation établies par Bratos et coll..

Le chapitre suivant est consacré aux théories des différents modèles décrivant les mouvements de réorientation moléculaire en phases liquide et gazeuse (Modèle de Debye, Modèle J de Gordon, théorie quantique des rotations). Le modèle de sphères dures rugueuses de Chandler, qui quantifie le transfert de moment angulaire lors des collisions, est analysé en détail pour les liquides purs et les mélanges. L'ambiguïté existante dans la littérature est levée, ce qui permet une formulation cohérente de ce modèle du mélange au fluide pur. Enfin les interactions dipolaires de transition sont décrites simplement à la lueur des théories succinctes disponibles.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux en trois parties :

- La première rapporte les caractéristiques spectroscopiques et physico-chimiques des composés étudiés. Le peu d'information concernant NOF_3 a nécessité son étude complète en phases gazeuse et liquide : détermination des constantes de Coriolis, des intensités intégrées infrarouges, des contributions $\Delta K = \pm 1$ et ± 2, etc ...

- La deuxième partie présente les techniques employées en insistant sur les originalités et les adaptations nécessaires à l'étude de ces produits corrosifs et surtout toxiques.

- La troisième partie propose, à partir des résultats expérimentaux, des interprétations de la dynamique des différents composés en tenant compte de la plupart des interactions. L'isotropie de rotation de NOF_3 est discutée, ainsi que sa faible rugosité. La trop faible anisotropie de PF_3, déduite de deux modes Raman est commentée. Le comportement des molécules globulaires SF_6 et CF_4 en solutions cryogéniques est présenté et justifié de même que les rugosités des collisions solvant-soluté et soluté-soluté.

Les interactions dipolaires de transition sont mises en évidence sur les modes très actifs en infrarouge de NOF_3 et CF_4 et une interprétation semi-quantitative, à partir du modèle des solides ioniques, est donnée pour expliquer la déformation des spectres.

I.B. INFLUENCE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE SUR LE PROFIL DES BANDES DE VIBRATION

I.B.1. Fonction d'autocorrélation et spectre

Kubo [3], sur une idée de Foley [4] et Anderson [5], a développé le formalisme qui relie la fonction d'autocorrélation au spectre. Gordon [6, 7, 8] a adapté ces théories aux raies infrarouge et Raman.

Placzek [9] relie l'intensité diffusée $I(\omega)$ au tenseur de polarisabilité $\bar{\alpha}$ par l'expression :

$$I(\omega) = \lambda^4 \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \sum_{i,f} \rho_i \langle i|\varepsilon_I . \bar{\alpha} . \varepsilon_D|f\rangle^2 \, \delta(\omega - \omega_{if}) \qquad (I.B.1)$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation émise,

$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}$ est la section efficace différentielle de diffusion d'une lumière de pulsation ω à $d\omega$ près dans un angle solide Ω à $d\Omega$ près,

$\vec{\varepsilon}_I$ (resp. $\vec{\varepsilon}_D$) est le vecteur unitaire colinéaire au vecteur champ électrique de la lumière incidente (resp. diffusée),

$|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les états vibrationnels initial et final,

ω_{if} est l'énergie de la transition $(E_f - E_i)/\hbar$

Dans la représentation d'Heisenberg l'intensité s'écrit [6, 8] :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle [\vec{\varepsilon}_I . \bar{\alpha}(o) . \vec{\varepsilon}_D][\vec{\varepsilon}_I . \bar{\alpha}(t) . \vec{\varepsilon}_D] \rangle \, e^{i\omega t} \, dt \qquad (I.B.2)$$

Si l'on sépare le tenseur de polarisabilité en [10] :

- composante isotrope : $\alpha = \frac{Tr\ \bar{\alpha}}{3}$
- composante anisotrope : $\bar{\beta} = \bar{\alpha} - \bar{I}\alpha$

l'intensité devient :

$$I(\omega) = \vec{\varepsilon}_I . \vec{\varepsilon}_D \; I_{iso}(\omega) + \left[\frac{3 + \vec{\varepsilon}_I . \vec{\varepsilon}_D}{45}\right] I_{anis}(\omega) \qquad \text{(I.B.3)}$$

où :

$$I_{iso}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \alpha(o) . \alpha(t) \rangle \; e^{i\omega t} \, dt \qquad \text{(I.B.4)}$$

$$I_{anis}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle Tr\bar{\beta}(o) . \bar{\beta}(t) \rangle \; e^{i\omega t} \, dt \qquad \text{(I.B.5)}$$

En pratique, sauf cas exceptionnel, un spectre Raman s'enregistre en observant la lumière diffusée à 90° par rapport au faisceau incident. Deux géomètries sont alors possibles pour une lumière incidente polarisée verticalement (Fig. I.B.1) :

a) On analyse la lumière diffusée avec une polarisation perpendiculaire à celle incidente (spectres $I_{vh} \equiv I_\perp$)

$$I_\perp = \frac{1}{15} I_{anis}(\omega) \qquad \text{(I.B.6)}$$

b) On analyse la lumière diffusée avec une polarisation parallèle à celle incidente (spectres $I_{vv} \equiv I_{/\!/}$)

$$I_{/\!/} = I_{iso}(\omega) + \frac{4}{45} I_{anis}(\omega) \qquad \text{(I.B.7)}$$

Bratos [10] et Maréchal [11] ont montré que pour une molécule diatomique en solution inerte le spectre isotrope ne fait intervenir que la relaxation de vibration, alors que le spectre anisotrope est la combinaison des relaxations vibrationnelles et rotationnelles. Nafie et Peticolas [12] ont généralisé ce résultat à une molécule de symétrie quelconque.

Ils ont donné les expressions pour $I_{/\!/}(\omega)$ et $I_\perp(\omega)$:

$$I_{/\!/}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (\alpha)^2 + \frac{2}{15} \; Tr\bar{\beta}(o) . \bar{\beta}(t) \rangle \langle Q(o) . Q(t) \rangle \; e^{i\omega t} dt \qquad \text{(I.B.8)}$$

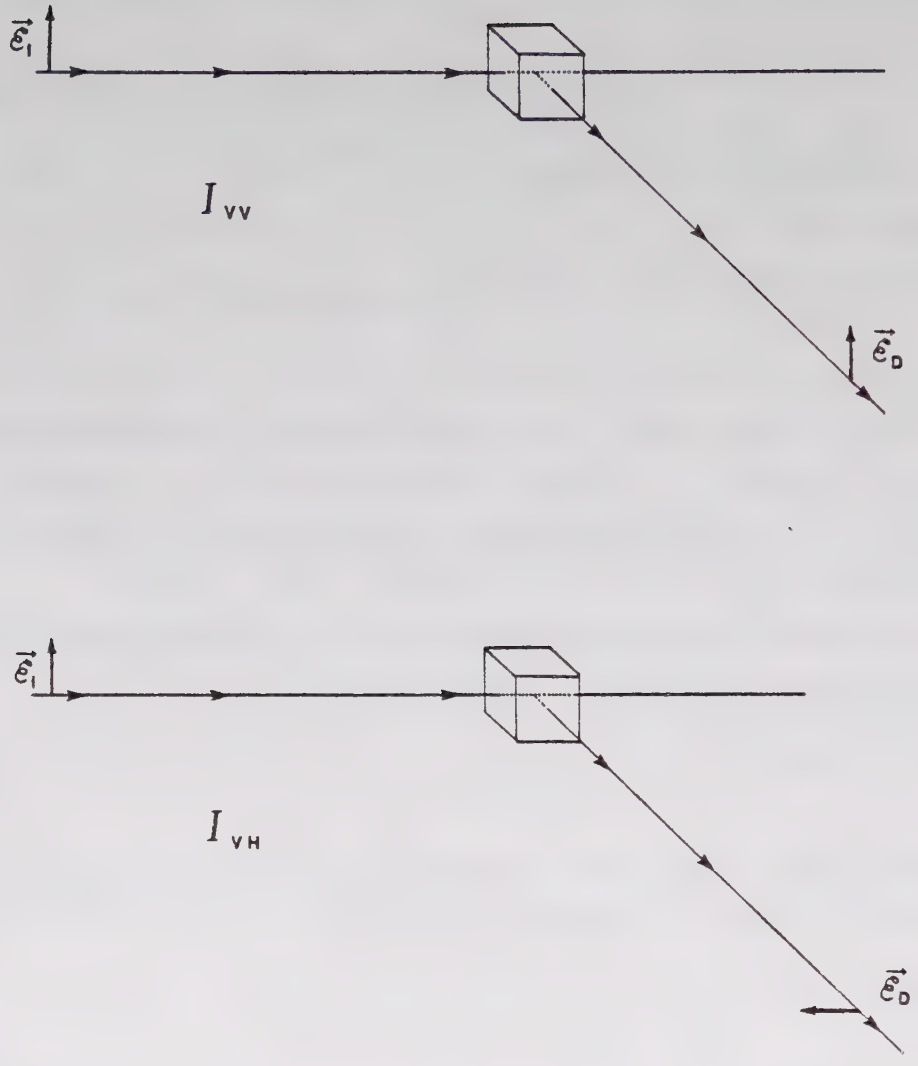


Fig. I.B.1 - Géométries classiques d'analyse en polarisation de la diffusion Raman.

$$I_{\perp}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{10} \langle Tr\bar{\beta}(o).\bar{\beta}(t)\rangle\langle Q(o).Q(t)\rangle\, e^{i\omega t} dt \quad (I.B.9)$$

où $\langle Q(o).Q(t)\rangle$ est la fonction d'autocorrélation vibrationnelle.

Pour des raies totalement symétriques l'expression :

$$I_{//}(\omega) - \frac{4}{3} I_{\perp}(\omega) = \frac{\alpha^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle Q(o).Q(t)\rangle\, e^{i\omega t} dt \quad (I.B.10)$$

ne dépend que de la vibration de la molécule. Il s'agit de $I_{iso}(\omega)$. On peut en déduire les fonctions d'autocorrélations

- vibrationnelle :

$$\langle Q(o).Q(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\omega)\, e^{-i\omega t} dt \quad (I.B.11)$$

- rotationnelle :

$$\langle Tr\bar{\beta}(o).\bar{\beta}(t)\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{\perp}(\omega) e^{-i\omega t} dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\omega) e^{-i\omega t} dt} \quad (I.B.12)$$

Ces auteurs donnent les expressions des fonctions de corrélation de rotation pour les modes de différentes symétries.

La composante isotrope d'une raie non totalement symétrique étant nulle on ne peut plus séparer les deux contributions sans faire d'hypothèse quant à l'importance de la relaxation de vibration.

I.B.2. Facteurs influençant le profil des raies

Outre les relaxations de vibration et de rotation qui perturbent le profil des raies Raman par l'intermédiaire des parties isotropes et anisotropes de la polarisabilité, un troisième facteur joue un rôle important sur le contour des bandes : le couplage rotation-vibration. Ce phénomène est connu dans les spectres de molécules légères en phase condensée [13] telles que HCl [14, 15]. La forte variation du moment d'inertie avec le niveau vibrationnel conduit à une asymétrie.

Le couplage de Coriolis est un autre type d'interaction rotation-vibration. Gilbert [2, 16] a mis en évidence la grande importance de ce phénomène dans les molécules sphériques et symétriques.

I.B.2.1. La relaxation de vibration

Les phénomènes susceptibles d'être observés en spectroscopie Raman et infrarouge sont ceux qui perturbent le profil des raies. Typiquement ces phénomènes doivent avoir des influences de l'ordre de grandeur de la dizaine de cm^{-1}, ce qui correspond à des temps caractéristiques de l'ordre de la picoseconde. Les phénomènes produisant des perturbations plus faibles ne pourront être observés que sur une raie de largeur extrêmement étroite, telle que la raie Rayleigh par exemple.

La relaxation de vibration peut être caractérisée par un temps $\tau_{vib,2}$ défini à partir de la fonction de corrélation vibrationnelle

$$\tau_{vib,2} = \int_0^\infty C_{vib}(t)dt \qquad \text{(I.B.13)}$$

Le phénomène observé aura une largeur proportionnelle à $\tau_{vib,2}^{-1}$. On peut voir cette largeur comme la somme des largeurs de deux phénomènes :

$$\tau_{vib,2}^{-1} = \tau_{vib,1}^{-1} + \tau_{vib,coh}^{-1} \qquad \text{(I.B.14)}$$

où $\tau^{-1}_{vib,1}$ est lié à la relaxation de l'énergie de vibration

et $\tau^{-1}_{vib,coh}$ est lié à la perte de cohérence des vibrations due aux fluctuations de l'environnement moléculaire.

Bratos et al. [10] ont montré qu'il est raisonnable de considérer que la largeur vibrationnelle du spectre isotrope est due essentiellement à $\tau_{vib,coh}$ et qu'en général :

$$\tau_{vib,1} >> \tau_{vib,2} \neq \tau_{vib,coh} \qquad \text{(I.B.15)}$$

Ces mêmes auteurs ont développé une théorie dans le cas de solutions diluées de molécules diatomiques dans un solvant inerte, basée sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules exécutent des rotations classiques aléatoires.

- Les vibrations quantiques de fréquence ω_o sont perturbées par un potentiel aléatoire V(t).

- Les deux grandeurs $\omega(t)$ et V(t) sont des processus stochastiques. Le développement conduit à un spectre isotrope lorentzien de largeur

$$\Gamma = \Omega^2 \tau_c \qquad \text{(I.B.16)}$$

où Ω^2 est l'écart quadratique moyen des fluctuations de fréquence de vibration sous l'effet de V(t) et τ_c est le temps de corrélation de ces fluctuations.

Nous avons pu en général négliger les perturbations liées à ces phénomènes qui restent très petits comparés à la relaxation rotationnelle. Par contre un dernier type de relaxation vibrationnelle a été mis en évidence et perturbe très fortement le profil des raies de grande activité infrarouge. Il s'agit du transfert résonnant d'énergie vibrationnelle intermoléculaire. Ce phénomène s'apparente au couplage responsable de la séparation des modes LO et TO connu dans les solides ioniques. Nous nous sommes inspirés d'un modèle quantifiant ce couplage pour l'interprétation du profil complexe de certaines raies. Ce point n'étant pas le but principal de ce travail nous n'avons pas cherché à l'approfondir, d'autant plus que notre appareillage n'était pas adapté à l'étude de ce phénomène.

I.B.2.2. Relaxation de rotation

Le profil rotationnel des bandes Raman est déduit de la fonction d'autocorrélation de la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité. Les différents modèles tentent de décrire cette fonction à partir du comportement microscopique du fluide :

A - Modèles par sauts brusques : Frenkel [17], Ivanov [18]

La molécule reste piégée dans un site pendant un temps court puis bascule instantanément. Debye a proposé un modèle semblable où l'angle moyen de réorientation est très petit.

B - Modèles par variation brusque du moment angulaire.

L'orientation de la molécule évolue de façon continue mais les grandeurs du moment angulaire changent brutalement lors des collisions.

1) Rotation avec friction : Steele [19], Hubbard [20], Kluk-Powles [21].

Il n'est possible d'obtenir une expression de la fonction de corrélation que dans les limites de rotations à grande friction (régime de Debye) et libres, pour les molécules toupies sphériques.

2) Librations amorties

Les molécules exécutent des librations amorties. Ce cas a été traité par Darmon et Brot pour des molécules linéaires évoluant dans un potentiel de symétrie cubique [22].

3) Rotation libre entre les collisions

Des chocs instantanés redistribuent au hasard les grandeurs du moment angulaire. En dehors de ces événements la molécule tourne librement. Ce comportement est décrit par les modèles M et J de Gordon.

Chandler a perfectionné ce dernier en quantifiant, dans le cas de sphères, le transfert de moment angulaire lors des collisions.

Bratos et al. [10] ont attiré l'attention sur le fait que ces théories traitent les rotations classiquement. Ceci conduit à une fonction de corrélation purement réelle donc à un spectre symétrique. Or elles sont quantiques, on corrige donc les spectres calculés par ces modèles en remarquant qu'ils doivent vérifier la relation :

$$I(-\omega) = e^{-(2\hbar\omega/kT)}\ I(\omega) \qquad \text{(I.B.17)}$$

Nous tiendrons systématiquement compte de cette correction dans nos calculs.

Les moments de raie

Il est d'usage dans ce genre d'étude de considérer les moments de raies. En effet le but étant de vérifier qu'une théorie reflète le mieux possible le comportement de l'espèce étudiée, on s'intéresse à l'accord des profils des raies théoriques et expérimentales. Les moments de raies sont considérés comme des mesures objectives des accords ainsi réalisés. De plus un développement mathématique des modèles courants permet de relier les différents moments à des grandeurs physiques :

- le premier moment reflète la fréquence moyenne de la raie, qui est en fait la fréquence réelle de transition vibrationnelle, et qui, si la raie n'est pas symétrique ne correspond pas à son intensité maximum ;

- le deuxième moment fait intervenir l'énergie moyenne de rotation ;

- le troisième moment est une mesure de l'asymétrie de la raie ;

- les moments d'ordres supérieurs sont plus riches en signification puisqu'ils contiennent des informations concernant les potentiels intermoléculaires. Ainsi, théoriquement, à partir du quatrième moment, dans la limite classique d'une raie symétrique on doit pouvoir obtenir le couple quadratique moyen qui s'oppose à la rotation de la molécule.

Malgré la richesse des informations que nous promettent ces calculs, expérimentalement et aussi théoriquement on ne peut raisonnablement pas en tirer de résultats précis.

Rappelons simplement que le moment d'ordre n s'obtient expérimentalement par l'intégrale :

$$\mu^{n}_{\nu_i} = \int_{\nu_i} \hat{I}(\omega)(\omega-\omega_o)^n d\omega \qquad \text{(I.B.18)}$$

où $\hat{I}(\omega)$ est l'intensité normalisée du spectre,

ω_o est la fréquence moyenne de la bande ν_i.

Il est toujours assez facile d'obtenir des moments d'ordre 1 dont les valeurs ne fluctuent pas trop pour des spectres d'une même raie enregistrés dans des conditions rigoureusement identiques.

Nous verrons dans l'étude de NOF_3 que pour la plupart des spectres nous avons obtenu une qualité exceptionnelle, où le rapport signal sur bruit est remarquable. Malgré cela les valeurs du second moment fluctuent de l'ordre de 10 à 20% quant aux troisième et quatrième moments, une dispersion de 50 à 70% semble raisonnable. Le terme $(\omega-\omega_o)^n$ de l'intégrale (I.B.18) prend une importance colossale dès les premières valeurs de n lorsqu'on s'éloigne du centre de la raie. Les causes d'erreur entre les valeurs théoriques et expérimentales des moments ont alors quatre origines techniques :

1) le bruit propre du spectre qui devient dominant à signal faible ou nul (c'est le cas dans les ailes des raies) ;

2) l'étalonnage en fréquence qui introduit une erreur en $n\Delta\omega(\omega-\omega_o)^{n-1}$ donc là encore prépondérante dans les ailes ;

3) un bruit supplémentaire introduit par la numérisation des spectres. Ici encore le bruit est relativement plus important pour les signaux faibles, donc dans les ailes ;

4) l'erreur introduite par la méthode d'intégration puisque on passe d'une intégrale à une somme discrète. Cette cause est certainement la moins importante et surtout la plus facilement chiffrable.

Tant qu'il ne sera pas possible de réduire de plusieurs ordres de grandeur le bruit sur les spectres Raman, il semble difficile d'exploiter de façon satisfaisante les moments de raies. Le couplage spectromètre Raman-calculateur doit permettre d'améliorer considérablement la précision des mesures et de rendre leur sens physique aux moments de raies.

On devra ajouter à ces causes expérimentales toutes celles, qui, d'un point de vue purement physique, éloignent le comportement expérimental de l'espèce étudiée du comportement idéalisé par le modèle employé. Ces différences, même si elles sont minimes, ce qui est rarement le cas, prennent une importance croissante avec le rang du moment.

En conclusion, on s'aperçoit que si l'on peut espérer voir les causes expérimentales perdre de leur importance par des progrès technologiques, les causes physiques ne seront atténuées que par l'utilisation de modèles reflétant parfaitement le comportement des molécules. Il nous est donc apparu que la technique des moments de raies si elle est mathématiquement satisfaisante, ne permet pas un gain appréciable dans la précision des mesures.

Chapitre II

THEORIES DE LA RELAXATION

Le tableau II.1 justifie les modèles que nous utiliserons pour l'étude des rotations et des vibrations, en phase liquide ou en solution, des molécules suivantes : NOF_3, PF_3, SF_6 dissous dans l'oxygène et le krypton liquides et CF_4 en solution dans l'argon. Toutes ces molécules sont de haute symétrie et si l'on excepte les couplages dipolaires de transition pour certaines raies, la relaxation de vibration est négligeable. Nous avons donc retenu les modèles qui décrivent les comportements moléculaires pour ce type de composés.

Les théories seront présentées dans l'ordre du tableau. Les résultats seront utilisés sans autre justification dans la partie expérimentale.

II.A. RELAXATION DE ROTATION.

II.A.1. Modèle de Debye

Debye a développé le modèle qui porte son nom dès 1929 [24]. Il étudie les mouvements d'une molécule par l'orientation d'un vecteur unitaire qui lui est lié. Ce vecteur voit son extrémité se déplacer de façon aléatoire sur la surface d'une sphère. L'hypothèse fondamentale est que dans un liquide les collisions sont si fréquentes que l'angle moyen de basculement de la molécule est très petit.

A l'origine des temps on considère une population de molécules dont les vecteurs unitaires pointent dans une direction $\vec{r}_o$; chaque molécule va se comporter d'une façon différente de ses voi-

		Liquides purs		Mélanges de sphères		
		Molécule quasi sphérique	Toupie symétrique			
		NOF_3	PF_3	SF_6/O_2	SF_6/Kr	CF_4/Ar
Relaxation de rotation	Modèle de Debye	-	(1)	(3)	(3)	(2)
	Modèle de Gordon Mc Clung	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	"Profil du gaz" Modèle de rotateur libre	(1)	(1)	(3)	(3)	(1)
	Modèle de sphères dures rugueuses (Chandler)	(1)	-	(1)	(1)	(1)
Couplage Rot. Vib.	Couplage de Coriolis	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Relaxation de vibration Couplage dipolaire de transition	Modèle de solide	(1)	-	-	-	(1)
	Modèle de densité d'états à un phonon	-	-	-	-	-

(1) Ce travail.

(2) Travail effectué au laboratoire par Gilbert [2].

(3) Travail effectué par Vinit [23].

Tableau II.1

Application des différents modèles aux composés étudiés.

sines. Au temps de référence les extrémités des vecteurs unitaires forment une tache qui s'élargit au cours du temps. Après un délai suffisamment long les extrémités couvrent la totalité de la sphère. On peut alors décrire cette évolution par une diffusion de concentration :

$$\frac{\partial C(\vec{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 C(\vec{r},t) \qquad \text{(II.A.1)}$$

où $C(\vec{r},t)$ est la concentration de vecteurs unitaires sur la sphère,

D est le coefficient de diffusion que l'on désignera maintenant par D_R pour "Diffusion rotationnelle".

On impose à $\vec{r}$ d'avoir un module unité constant dans le temps. L'expression du Laplacien avec cette contrainte devient :

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\left[\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \qquad \text{(II.A.2)}$$

d'où :

$$\frac{\partial C(\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{D_R}{\sin^2\theta}\left[\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] C(\vec{r},t) \qquad \text{(II.A.3)}$$

Par analogie avec la mécanique quantique, on reconnaît dans la partie angulaire du Laplacien, l'opérateur $-J^2$ où J est le moment angulaire. On écrit alors :

$$\frac{\partial C(\vec{r},t)}{\partial t} = -D_R J^2 C(\vec{r},t) \qquad \text{(II.A.4)}$$

J^2 est un opérateur exclusivement spatial mais non temporel, on recherche donc une solution de la forme :

$$C(\vec{r},t) = \exp(-D_R J^2 t) C(\vec{r},o) \qquad \text{(II.A.5)}$$

D'autre part $C(\vec{r},o)$ s'exprime en fonction des harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\vec{r})$ qui sont fonctions propres de l'opérateur J^2 :

$$J^2 Y_{\ell,m}(\vec{r}) = \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}(\vec{r}) \qquad \text{(II.A.6)}$$

De plus la relation de fermeture :

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}_o) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell,m}(\vec{r}_o) Y^*_{\ell,m}(\vec{r}) \qquad \text{(II.A.7)}$$

permet d'écrire, grâce à notre hypothèse de départ :

$$C(\vec{r},o) \equiv C(\vec{r}_o,o) = \delta(\vec{r}-\vec{r}_o) = \sum_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\vec{r}_o) Y^*_{\ell,m}(\vec{r}) \qquad \text{(II.A.8)}$$

On reporte (II.A.8) dans (II.A.5) pour obtenir :

$$C(\vec{r},t) = \sum_{\ell,m} \exp\{-\ell(\ell+1)D_R t\} Y_{\ell,m}(\vec{r}_o) Y^*_{\ell,m}(\vec{r}) \qquad \text{(II.A.9)}$$

La fonction d'autocorrélation orientationnelle dans le modèle de Debye est la moyenne de cette expression sur les directions $(\vec{r}_o)$:

$$C(t) = \exp\{-\ell(\ell+1)D_R t\} \qquad \text{(II.A.10)}$$

Le temps caractéristique de cette fonction sera donc $1/6D_R$ en diffusion Raman ($\ell=2$) et $1/2D_R$ en absorption infrarouge ($\ell=1$).

Ce modèle prédit un spectre Lorentzien

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} C(t) e^{i\omega t} dt \qquad \text{(II.A.11)}$$

de demi-largeur à mi-hauteur Γ proportionnelle à D_R.

Nous allons donner une expression pour Γ dans le cas d'un mode perturbé par le couplage de Coriolis pour une molécule toupie symétrique.

Cette approche peut se faire par le formalisme de Zwanzig-Mori [25, 26]. La fonction de corrélation orientationnelle vérifie une équation Volterra [27] :

$$\frac{\partial C_k(t)}{\partial t} = - \int_0^{\tau} K_k(\tau) C_k(t-\tau) d\tau \qquad \text{(II.A.12)}$$

La fonction mémoire $K_k(t)$ associée à $C_k(t)$ est la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire [25] :

$$K_k(t) = \frac{\sum_m <F_m^*(o)F_m(t)>}{<\sum_m |\beta_m|^2>} \qquad \text{(II.A.13)}$$

où :

$$F_m(t) = \exp[i(1-P)Lt]F_m(o) \qquad \text{(II.A.14)}$$

P est le projecteur sur la base des β_m
L est l'opérateur de Liouville

$$F_m(o) = \left(\frac{\partial \beta_m}{\partial t}\right)_{t=o} \qquad \text{(II.A.15)}$$

L'hypothèse des collisions très rapprochées de ce modèle permet de considérer que les fluctuations de $\dot{\beta}_m$ sont rapides par rapport à celles de β_m. Si τ_c est le temps caractéristique des fluctuations de $\dot{\beta}_m$ on a :

$$\tau_c << \Gamma_k^{-1} \qquad \text{(II.A.16)}$$

et la fonction mémoire est approximée par une Dirac $\Gamma_k\delta(t)$ avec :

$$\Gamma_k = \int_o^\infty K_k(t)dt \qquad \text{(II.A.17)}$$

La solution de l'équation (II.A.12) est une exponentielle :

$$C(t) = \exp(-\Gamma_k t) \qquad \text{(II.A.18)}$$

pour les temps $t >> \tau_c$.

On sait que la fonction de corrélation de la force totale est la dérivée seconde de la fonction $C_k(t)$:

$$-\ddot{C}_k(t) = <\dot{\beta}_m^*(o)\dot{\beta}_m(t)> \qquad \text{(II.A.19)}$$

l'hypothèse de la fluctuation rapide de la force aléatoire conduit aux temps courts à :

$$\Gamma_k = -\int_0^{\tau} \ddot{C}_k(t)dt \qquad \text{(II.A.20)}$$

avec $\tau_c < \tau < \Gamma_k^{-1}$.

Gilbert [2] a obtenu l'expression de $C_k(t)$ en notant que $\beta_m(t) \neq \beta_m(o)$ puisque $\tau < \Gamma_k^{-1}$:

$$C_k(t) = \sum_m \{<\omega_\perp^*(o)\omega_\perp(t)><[L_{+1}\beta_m]^2 + [L_{-1}\beta_m]^2> +$$

$$<\omega_{/\!/}^*(o)\omega_{/\!/}(t)><(L_o\beta_m)^2>\} <\sum_m |\beta_m^2|>^{-1} \qquad \text{(II.A.21)}$$

où l'anisotropie de rotation apparaît à travers les vitesses $\omega_\perp$ et $\omega_{/\!/}$ qui correspondent aux mouvements autour des axes perpendiculaires et parallèle à l'axe principal de la molécule.

L'intégrale (II.A.20) conduit à l'expression de Γ_k :

$$\Gamma_k = \left[\ell(\ell+1)-k^2\right]\omega_\perp^2\tau_\perp + (k-\varepsilon_k\zeta)^2\omega_{/\!/}^2\tau_{/\!/} \qquad \text{(II.A.22)}$$

avec $\ell = 1$ en infrarouge
$\ell = 2$ en Raman
$k = |\Delta K|$ avec $\Delta K = -\ell, -(\ell-1), \ldots, 0, \ldots, \ell-1, \ell$
$\tau_\perp$ (resp. $\tau_{/\!/}$) est le temps de corrélation dans la rotation $\omega_\perp$ (resp. $\omega_{/\!/}$)
ε_k = signe ($\Delta K.\Delta\ell$)
ζ = constante de Coriolis du premier ordre.

Ces deux dernières grandeurs seront présentées au paragraphe II.A.5.

En Raman, pour un mode dégénéré, k peut prendre les valeurs k = 1 et k = 2, avec des contributions respectives δ_1 et δ_2. La fonction de corrélation est alors :

$$C(t) = \delta_1 C_1(t) + \delta_2 C_2(t)$$

et le spectre devient la somme de deux lorentziennes.

L'annexe I présente le calcul de la largeur du spectre résultant, à partir des coefficients δ_1, Γ_1, δ_2 et Γ_2.

II.A.2. Modèles de Gordon [28]

Gordon a proposé une théorie qui décrit de façon quantitative le comportement moléculaire depuis le domaine des rotations libres, jusqu'à celui des rotations par petits angles (régime de Debye).

Les hypothèses sont les suivantes :

1) Les collisions sont quasi-instantanées, c'est-à-dire que le temps qui sépare deux d'entre elles est grand devant le temps de la collision.

2) Entre deux collisions, le mouvement des molécules est décrit par un modèle de rotateur libre.

3) Lors d'un choc, l'orientation de la molécule reste inchangée, par contre la direction de son moment angulaire est redistribuée au hasard.

4) L'intensité du moment angulaire peut soit rester fixe (Modèle M), soit être, elle aussi, redistribuée au hasard (Modèle J).

Il faut faire une remarque importante : l'appellation de collision donnée au processus instantané, qui produit des variations brutales dans les grandeurs du moment angulaire, n'a pas le sens qu'on lui prête généralement en phase gazeuse diluée. Il s'agit ici d'un événement qui soumet la molécule à des couples impulsionnels. Ces modèles sont des simplifications où l'on considère le fluide comme un gaz dilué pendant des intervalles de temps de longueurs aléatoires. Ceux-ci sont limités par des événements qui perturbent, dans un temps infiniment court, la direction du moment angulaire, et parfois sa grandeur.

Pour le type de composés que nous étudions, Gilbert a mis en évidence le défaut du modèle M. En effet s'il convient aux conditions proches de la rotation libre, ce modèle s'éloigne fortement du comportement expérimental lors des rotations par petits angles.

Le terme de "redistribution au hasard" des grandeurs du moment angulaire, semble partiellement mis en défaut par les calculs de dynamique moléculaire. Ceux-ci prédisent une inversion du moment angulaire lors d'une collision, plus probable que le basculement d'un angle autre que 180°. On appelle donc "redistribution au hasard" le fait que la distribution des moments tende à devenir Maxwellienne.

Voyons la signification géométrique de la diffusion de rotation. Soit un vecteur $\vec{U}$ lié à la molécule (porté par l'axe principal par exemple). Ses orientations successives sont étudiées par le produit scalaire $\vec{U}(o).\vec{U}(t)$. Si depuis l'instant de référence $t = o$ la molécule a tourné à la vitesse ω_1 on a :

$$\vec{U}(o).\vec{U}(t) = \cos(\omega_1 t) \qquad \text{(II.A.23)}$$

Cette première étape de diffusion s'interrompt à l'instant t_1 par une collision qui bascule le vecteur $\vec{J}$ d'un angle α et confère à la rotation une vitesse ω_2. Pour $t > t_1$ on a :

$$\vec{U}(o).\vec{U}(t) = \cos(\omega_1 t)\cos[\omega_2(t-t_1)] - \cos\alpha\sin(\omega_1 t_1)\sin[\omega_2(t-t_1)] \qquad \text{(II.A.24)}$$

La redistribution de l'orientation de $\vec{J}$ conduit à :

$$\langle\cos\alpha\rangle = 0 \qquad \text{(II.A.25)}$$

On obtient ainsi pour la deuxième étape de la diffusion :

$$\langle\vec{U}(o).\vec{U}(t)\rangle_{(2)} = \cos(\omega_1 t_1)\cos[\omega_2(t-t_1)] \qquad \text{(II.A.26)}$$

La première collision peut s'être produite aléatoirement entre les instants o et t. La moyenne temporelle fournit la fonction de corrélation orientationnelle :

$$\langle\vec{U}(o).\vec{U}(t)\rangle_{(2)} = \frac{1}{t}\int_o^t \cos(\omega_1 t_1)\cos\omega_2(t-t_1)\,dt_1 \qquad \text{(II.A.27)}$$

La même expression pour la $(n+1)^{ième}$ étape s'écrit :

$$\langle\vec{U}(o).\vec{U}(t)\rangle_{(n+1)} = \frac{n!}{t^n}\int_o^t dt_n \cos[\omega_{n+1}(t-t_n)]\int_o^{t_n} dt_{n-1}\cos\omega_n(t_n-t_{n-1})$$

$$\cdots \int_o^{t_3} dt_2\cos[\omega_3(t_3-t_2)]\int_o^{t_2} dt_1\cos[\omega_2(t_2-t_1)]\cos(\omega_1 t_1) \quad (II.A.28)$$

Si la fréquence moyenne des collisions délimitant les étapes de la diffusion est $\frac{1}{\tau}$, le nombre de molécules dans la $(n+1)^{ième}$ étape à l'instant t est donné par la distribution de Poisson

$$\frac{1}{n!}\left(\frac{t}{\tau}\right)^n \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (II.A.29)$$

La fonction d'autocorrélation d'orientation des molécules est la sommation à l'instant t de toutes les contributions (II.A.28) pondérées par (II.A.29) :

$$\langle\vec{U}(o).\vec{U}(t)\rangle = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\sum_{n=o}^{\infty}\tau^{-n}\int_o^t dt_n\cos[\omega_{n+1}(t-t_n)]$$

$$\int_o^{t_n} dt_{n-1}\cos\,\omega_n(t_n-t_{n-1}) \cdots \int_o^{t_2} dt_1\cos[\omega_2(t_2-t_1)]\cos(\omega_1 t_1)$$

(II.A.30)

A ce niveau les calculs dans les modèles M et J diffèrent.

II.A.2.1. Modèle M

Seule la direction de $\vec{J}$ est affectée par les collisions. Les quantités ω_i restent constantes :

$$\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_n = \omega \quad (II.A.31)$$

ω est la moyenne sur une distribution de Boltzmann de fréquences de rotation. La fonction de corrélation s'écrit :

$$\langle \vec{U}(o).\vec{U}(t)\rangle_M = \int_o^\infty \omega d\omega \exp\{-\frac{\omega^2}{2}\} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sum_{n=o}^{\infty} \tau^{-n}$$

$$\left\{ \int_o^t dt_n \cos[\omega_{n+1}(t-t_n)] \ \ldots \int_o^{t_2} dt_1 \cos[\omega_2(t_2-t_1)]\cos(\omega_1 t_1) \right\} \qquad \text{(II.A.32)}$$

Ce modèle ne convient pas aux molécules que nous avons étudiées. En effet s'il est raisonnable d'envisager la redistribution au hasard des orientations du moment angulaire, on ne comprend pas très bien pourquoi sa grandeur resterait constante lors des collisions.

II.A.2.2. Modèle J

La vitesse ω et l'orientation de $\vec{J}$ à une étape de la diffusion sont indépendantes de leurs valeurs à la précédente. Toutefois l'orientation de la molécule est conservée dans la collision. On intègre chaque ω_i sur une distribution de Boltzmann. Les fonctions cosinus de l'intégrant dans (II.A.30) font alors apparaître la fonction d'autocorrélation du rotateur libre $F_o(t)$. La fonction de corrélation orientationnelle s'écrit :

$$\langle \vec{U}(o).\vec{U}(t)\rangle_J = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sum_{n=o}^{\infty} \frac{1}{\tau^n} \left\{ \int_o^t dt_n F_o(t-t_n) \int_o^{t_n} dt_{n-1} F_o(t_n-t_{n-1}) \right.$$

$$\left. \ldots \int_o^{t_2} dt_1 F_o(t_2-t_1) F_o(t_1) \right\} \qquad \text{(II.A.33)}$$

Mc Clung a exploité ce résultat dans son programme de calcul de contour de raie. Il a simplifié le calcul par un formalisme qui ne change rigoureusement rien aux hypothèses.

On notera l'apport énorme des modèles de Gordon puisqu'ils permettent de relier le régime des collisions très rapides du modèle de Debye à celui de la rotation libre. Il ne faudrait toutefois pas se méprendre, ces modèles présentent une faille d'importance : la durée des collisions est supposée infiniment courte devant le

temps de rotation libre. Ceci ne peut être vrai que dans le cas de faibles densités où le libre parcours moyen est grand devant la portée du potentiel intermoléculaire. Cette hypothèse conduit à considérer une fréquence de collision plus importante qu'elle n'est réellement et donc à sous-estimer le temps entre collisions.

Une autre remarque concerne l'appellation de "temps de corrélation du moment angulaire" couramment employée pour définir la grandeur τ_j. Dans le modèle de Gordon ce terme est impropre puisqu'on suppose une redistribution au hasard du moment angulaire à chaque collision, ce qui revient à considérer une valeur τ_{ji} pour chaque étape i de la diffusion. Ces temps sont alors tous infinis mais valables seulement pendant un temps très court. Le sens physique de cette appellation est donc sans fondement. Toutefois le formalisme de Mc Clung, basé sur les fonctions mémoires, confère à τ_j une signification plus en accord avec ce terme. Il s'agit alors du temps caractéristique de la décroissance d'une fonction exponentielle. On démontre que τ_j représente dans les deux cas le temps moyen entre collisions. Tous les calculs de contour de raie que nous avons effectués, l'ont été par le formalisme de Mc Clung, c'est pourquoi nous continuerons de considérer que τ_j est le temps de corrélation de la grandeur $\vec{J}$.

II.A.2.3. Formalisme de Mc Clung

Bien que très légèrement différente quant au formalisme, l'approche faite par Mc Clung repose sur des hypothèses absolument identiques [29]. Au lieu du produit scalaire de vecteurs à deux instants différents considéré par Gordon, Mc Clung ramène le problème à l'évolution des quantités $D^{(\ell)}_{m,k}[\Omega(t)]$ [30]. Il s'agit des composantes d'un tenseur sphérique de rang j permettant le passage du référentiel du laboratoire à celui de la molécule. Ces quantités dépendent du temps par l'intermédiaire des angles d'Euler Ω liant ces deux référentiels à chaque instant. L'évolution de ces composantes reflète alors le processus de diffusion rotationnelle.

La fonction d'autocorrélation orientationnelle s'écrit :

$$G^{(\ell,k)}(t) = \langle D^{(\ell)}_{m,k}[\Omega(o)] D^{(\ell)*}_{m,k}[\Omega(t)] \rangle \Big/ \langle \{D^{(\ell)}_{m,k}[\Omega(o)]\}^2 \rangle \qquad \text{(II.A.54)}$$

Le spectre est la transformée de Fourier de cette fonction :

$$I^{\ell,k}(\omega) = \int_0^\infty dt\, e^{i\omega t}\, G^{(\ell,k)}(t) \qquad \text{(II.A.35)}$$

Le profil du spectre est lié par cette expression à plusieurs facteurs :

1) à la nature de la sonde par l'intermédiaire des règles de sélection en ΔJ dont $G^{(\ell,k)}(t)$ dépend ;

2) à la symétrie du mode de vibration par l'intermédiaire des composantes k.

A ce niveau le principe du calcul est sensiblement le même que celui développé par Gordon. On décrit le comportement microscopique d'une molécule puis on moyenne sur :

i) le nombre de collisions auxquelles est soumise la molécule dans l'intervalle de temps t ;

ii) les intervalles de temps séparant les collisions ;

iii) les moments angulaires à chaque étape du processus de diffusion ;

iv) les orientations possibles de la molécule à l'instant de référence.

On écrit $D^\ell\,[\Omega(t)]$ sous la forme :

$$D^\ell[\Omega(t)] = D^\ell[\Omega_o]D^\ell[\Delta\Omega(\vec{J},t)] \qquad \text{(II.A.36)}$$

où le premier terme tient compte de l'orientation initiale de la molécule, le second dépend des variations des angles d'Euler par rapport à leurs valeurs initiales Ω_o.

Pendant l'étape de diffusion i la molécule a un moment angulaire J_i entre les instants t_{i-1} et t_i :

$$D^\ell[\Omega(t)]_i = D^\ell(\Omega_o)D^\ell[\Delta\Omega(\vec{J}_1,t_1)]D^\ell[\Delta\Omega(\vec{J}_2,t_2-t_1)] \ldots$$

$$\ldots D^\ell[\Delta\Omega(\vec{J}_i,t_i-t_{i-1})] \qquad \text{(II.A.37)}$$

ou encore :

$$D^{\ell}[\Omega(t)]_i = D^{\ell}(\Omega_o) \prod_{k=1}^{i} D^{\ell}[\Delta\Omega(J_k, t_k - t_{k-1})] \qquad \text{(II.A.38)}$$

On effectue ensuite les moyennes sur :

i) le nombre de collisions ;

ii) les intervalles de temps entre collisions en considérant qu'elles sont non corrélées et distribuées au hasard. Leurs répartitions est alors bien décrite par une distribution de Poisson ;

iii) les différents moments angulaires à chaque étape de la diffusion.

La fonction de corrélation prend la forme :

$$G^{(\ell,k)}(t) = \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \tau_j^{-(n-1)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) \int_o^t dt_{n-1} \int_o^{t_{n-1}} dt_{n-2} \cdots \int_o^{t_2} dt_1 \right.$$

$$\left. \langle D^{\ell}_{m,k}[\Omega_o] D^{\ell *}_{m,k_1}[\Omega_o] \rangle_{\Omega_o} \left\langle \prod_{i=1}^{n} \langle D^{\ell *}_{k_i,k_{i+1}}[\Delta\Omega(\vec{J}_i, t_i - t_{i-1})] \rangle_{\alpha_i,\beta_i} \right\rangle_{J_i} \right\}$$

$$\Big/ \langle |D^{\ell}_{m,k}[\Omega_o]|^2 \rangle_{\Omega_o} \qquad \text{(II.A.39)}$$

Les indices des crochets donnent les ensembles sur lesquels les moyennes doivent être effectuées, J_i, α_i et β_i sont les coordonnées sphériques de $\vec{J}_i$. On différencie les modèles J et M par la moyenne sur les modules J_i qui n'intervient que dans le premier cas.

A l'origine les orientations des moments angulaires sont distribuées au hasard puisqu'en l'absence de contraintes extérieures le fluide est isotrope. On a donc la relation :

$$\langle D^{\ell}_{m,k}[\Omega_o] D^{\ell *}_{m_1,k_1}[\Omega_o] \rangle_{\Omega_o} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\Omega D^{\ell}_{m,k}[\Omega_o] D^{\ell}_{m_1,k_1}[\Omega_o]$$

$$= (2\ell+1)^{-1} \delta_{m,m_1} \delta_{k,k_1} \qquad \text{(II.A.40)}$$

Il ne reste plus qu'à exprimer :

$$\langle D^{\ell *}_{k_i,k_{i+1}} [\Delta\dot{\Omega}(\vec{J}_i, t_i - t_{i-1})] \rangle$$

Mc Clung introduit alors deux fonctions d'autocorrélation de rotateurs libres :

- $G^{(J,k)}_{FR}(t,J)$ si les moments angulaires sont tous d'amplitudes identiques (Modèle M) ;

- $G^{(J,k)}_{FR}(t)$ si elles sont distribuées au hasard (Modèle J).

Nous obtenons donc deux fonctions de corrélation orientationnelles :

Modèle M :

$$G^{(J,k)}_{M}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \tau_j^{-(n-1)} e^{-t/\tau_j} \int_0^t dt_{n-1} \int_0^{t_{n-1}} dt_{n-2} \cdots \int_0^{t_2} dt_1$$

$$\langle \prod_i \{ G^{(J,k)}_{FR}(t_i - t_{i-1}, J) \} \rangle_J \qquad \text{(II.A.41)}$$

Modèle J :

$$G^{(J,k)}_{J}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \tau_j^{-(n-1)} e^{-t/\tau_j} \int_0^t dt_{n-1} \int_0^{t_{n-1}} t_{n-2} \cdots \int_0^{t_2} dt_1$$

$$\prod_i \{ G^{(J,k)}_{FR}(t_i - t_{i-1}) \} \qquad \text{(II.A.42)}$$

Le spectre en fréquence sera la transformée de Fourier de cette expression. Citons, à titre d'exemple la forme de $G^{(J,k)}_{FR}(t)$ pour une toupie symétrique :

$$G^{(J,k)}_{FR}(t) = (1+\xi)^{1/2} \int_0^1 dx \sum_{m=-J}^{J} | d^J_{k,m}[\cos^{-1}(x)] |^2 (\ell + \xi x)^{-3/2}$$

$$\left[\ell - \frac{(m+k\xi x)^2 t^2}{(\ell - \xi x^2)} \right] \exp \left[- \frac{(m+k\xi x)^2 t^2}{2(\ell + \xi x^2)} \right] \qquad \text{(II.A.43)}$$

où $d^{j}_{k,m}(\beta)$ s'expriment de la façon suivante [30] $d^{j}_{k,m}(\beta) = \langle k|e^{-i\beta j}|m\rangle$, eux-mêmes reliés aux éléments de la matrice de Wigner par [31] :

$$D^{j}_{k,m}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{ik\alpha}\, d^{j}_{k,m}(\beta)\, e^{-im\gamma} \qquad \text{(II.A.44)}$$

Si l'on devait calculer les n intégrales des relations (II.A.41) et (II.A.42) en y injectant l'expression (II.A.43) il faudrait vraisemblablement plusieurs jours de calculs même sur un ordinateur très puissant.

Mc Clung a contourné cette difficulté en appliquant le formalisme de la fonction mémoire [32, 33]. On peut montrer que G(t) vérifie une équation de Volterra [27]

$$\frac{dG^{(J,k)}(t)}{dt} = -\int_{o}^{t} du\, K^{J,k}(u)\, G^{(J,k)}(t-u) \qquad \text{(II.A.45)}$$

où $K^{J,k}(u)$ est la fonction mémoire associée à G(t). Elle peut être vue comme la fonction de corrélation des couples aléatoires qui s'exercent sur la molécule [34, 35].

Si la molécule n'a subi aucune collision, K(t) est la fonction du rotateur libre $K_{FR}(t)$. Après un grand nombre de collisions K(t) devient nulle. On démontre l'équation suivante :

$$K^{J,k}(t) = K^{J,k}_{FR}(t)\, e^{-t/\tau_j} \qquad \text{(II.A.46)}$$

En résolvant (II.A.45) avec $G_{FR}(t)$ on obtient $K_{FR}(t)$ puis $K^{J,k}(t)$ par l'équation (II.A.46). Une nouvelle solution de l'équation de Volterra conduit à la fonction de corrélation d'orientation.

Cette simplification énorme a été mise en oeuvre par Mc Clung dans le programme qu'il nous a gracieusement fourni. Gilbert l'a modifié pour tenir compte du couplage de Coriolis du premier ordre.

II.A.3. Contours des spectres du gaz

Dans un gaz les molécules effectuent des rotations libres et l'influence de leur environnement est très faible. Le spectre observé sera celui de l'espèce isolée.

Pour une toupie symétrique l'énergie d'une transition vibronique se met sous la forme [36] :

$$\sigma^{J',K',v',\ell'}_{J,K,v,\ell} = \frac{\omega(\Delta v)}{2\pi} + 2BJ(\Delta J) + 2(A-B)K(\Delta K) - 2A\zeta(\Delta\ell)K \qquad (II.A.47)$$

où $A = \frac{\hbar}{4\pi I_{//}}$ et $B = \frac{\hbar}{4\pi I_{\perp}}$;

ΔJ, ΔK, Δv et $\Delta\ell$ sont les variations des nombres quantiques correspondants lors de la transition ;

ω est la fréquence harmonique ;

ζ est la constante de Coriolis du premier ordre

Nous négligeons tous les termes de distorsion centrifuge. Cette approximation est justifiée par leur très faible valeur et par le degré de précision dont nous avons besoin dans ces calculs.

Chaque transition a pour intensité :

$$I(\sigma) = A_{K,J} g_n(K) \exp\{-E(J,K,v,\ell)/kT\} \qquad (II.A.48)$$

où $g_n(K)$ est un terme de dégénérescence de spin ;

$E(J,K,v,\ell)$ est l'énergie du niveau inférieur de la transition ;

$A_{K,J}$ est un terme d'intensité proportionnel aux carrés des moments de transition. Il s'exprime en fonction des symboles 3J de Wigner [37].

Les expressions (II.A.47) et (II.A.48) conviennent à l'absorption infrarouge et à la diffusion Raman. Les règles de sélection distinguent la technique d'analyse et chaque raie est caractérisée par sa fréquence harmonique et sa constante de Coriolis.

Ce modèle n'a été employé que pour NOF_3 et PF_3 (toupies symétriques), nous présentons les règles de sélection dans ce cas :

a) en infrarouge [36] :

- Raie non dégénérée

$$\Delta K = 0 \quad ; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad si \quad K \neq 0$$

$$\Delta K = 0 \quad ; \quad \Delta J = \pm 1 \quad si \quad K = 0$$

- Raie dégénérée

$$\Delta K = \pm 1 \quad ; \quad \Delta J = 0, \pm 1.$$

b) en Raman :

$$\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2 \quad et \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$
$$avec \quad J' + J'' \geqslant 2$$

pour une bande parallèle, seule la composante $\Delta K = 0$ est observée, pour une bande perpendiculaire $\Delta K = \pm 1$ ou ± 2 apparaissent.

On remarque qu'il n'est pas possible, à partir du seul spectre Raman, de déterminer la constante de Coriolis et les contributions δ_1 et δ_2 de $\Delta K = \pm 1$ et ± 2. On ajuste la constante ζ à partir du spectre infrarouge ($\Delta K = \pm 1$) puis les contributions δ_1 et δ_2 à partir du spectre Raman.

Masri et Williams [38] ont écrit un programme calculant ces spectres. Gilbert l'a adapté à un calculateur IBM 5100. Nous avons utilisé cette dernière version qui convolue le spectre à une fontion d'appareil triangulaire sensée simuler la résolution du spectromètre.

II.A.4. Modèle de sphères dures rugueuses de Chandler

Chandler a développé un modèle qui décrit le comportement des molécules au sein d'un fluide dense ($\rho > 2\rho_c$) [39, 40]. Cette théorie repose sur l'hypothèse que les structures statique et dynamique du liquide sont principalement régies par la géométrie des espèces condensées. A grande densité la partie répulsive du potentiel intermoléculaire joue un rôle prépondérant dans l'empilement des molécules. La structure statique d'un liquide de molécules sphériques ou quasi-sphériques est semblable à celle d'un fluide de sphères dures. On extrapole ce résultat pour en décrire la dynamique [41].

La fréquence de collision dans l'approximation de chocs binaires non corrélés s'écrit :

$$\tau_E^{-1} = \frac{8}{3}\left(\frac{kT}{m\pi}\right)^{1/2} \pi\rho g(\sigma)\sigma^2 \qquad \text{(II.A.49)}$$

où τ_E est le temps moyen entre collisions ou temps d'Enskog,
m est la masse moléculaire,
ρ est sa densité numérique,
σ est le diamètre de sphère dure,
$g(\sigma)$ est la fonction de distribution radiale au contact des sphères.

$g(\sigma)$ est donnée en bonne approximation par [42] :

$$g(\sigma) = \frac{(1-\eta/2)}{(1-\eta)^3} \qquad \text{(II.A.50)}$$

où :

$$\eta = \frac{\pi\rho\sigma^3}{6} \qquad \text{(II.A.51)}$$

est la fraction d'encombrement.

Chandler a mis en évidence une relation simple liant le temps d'Enskog au temps de corrélation du moment angulaire dans le modèle J de Gordon :

$$\tau_E = a(T)\tau_J \qquad \text{(II.A.52)}$$

Le coefficient a(T), ou paramètre de rugosité est indépendant de la densité. Ses variations avec la température ne sont perceptibles que dans la mesure où celles du diamètre de sphère dure le sont. En général, le potentiel répulsif n'étant pas rigoureusement vertical, σ évoluera légèrement avec la température.

Deux cas limites sont envisagés pour ce modèle :

1) Les molécules sont parfaitement lisses. C'est-à-dire qu'au cours des collisions les rotations ne sont pas affectées. Dans ce cas une molécule possédant à un instant t_o un moment angulaire $\vec{J}$ le gardera indéfiniment. τ_j tend vers l'infini et a(T) vers zéro.

2) Les molécules sont parfaitement rugueuses. Lors de la collision les vitesses tangentielles aux points d'impact sont inversées. Le coefficient de rugosité se met alors sous la forme :

$$a(T) = [1 + \kappa]^{-1} \qquad \text{(II.A.53)}$$

où

$$\kappa = \frac{4I}{m\sigma^2} \qquad \text{(II.A.54)}$$

est le moment d'inertie réduit de la molécule.

On remarque que $[\kappa + 1] > 1$ et par conséquent $\tau_E < \tau_j$.

Ceci peut paraître en contradiction avec le modèle de Gordon dans lequel τ_j est un temps moyen entre collisions. On peut lever cette ambiguïté en considérant que τ_j est le temps moyen entre deux collisions qui ont conduit à un changement notable dans les grandeurs du moment angulaire. Ceci est tout à fait en accord avec les hypothèses du modèle J. Le terme de collision de Gordon doit être vu comme "collision efficace" alors que celui d'Enskog ne tient pas compte de la nature du choc. Dans cette interprétation le coefficient de rugosité apparaît comme un taux d'efficacité dans le transfert de moment angulaire lors des collisions.

Le défaut majeur de ce modèle vient de ce que seule la partie répulsive du potentiel intermoléculaire est prise en compte. Selon Einwohner et Alder [43] la fréquence de collision d'un système à potentiel intermoléculaire sphérique est obtenue en remplaçant dans (II.A.49) la fonction de distribution radiale de sphère dure par celle correspondant au potentiel effectif $g_p(\sigma)$; Finney et al. [44] ont appliqué cette correction à CF_4. Ils ont choisi un potentiel en trois régions :

1) $V = \infty \quad \text{si} \quad r \leqslant \sigma$

2) $V = -\varepsilon \quad \text{si} \quad \sigma < r \leqslant 2^{1/6}\,\sigma$

3) $V = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \quad \text{si} \quad r > 2^{1/6}\,\sigma$

Ceci revient à ajouter une partie attractive de type Lennard-Jones 6-12 au potentiel de sphère dure. La molécule évolue alors dans une cage avec un degré de liberté compris entre σ et $2^{1/6}\,\sigma$. Cette dernière valeur vient de considérations géométriques dans l'empilement de molécules tétraèdriques.

Andersen et al. [45] ont approximé l'écrantage des forces attractives par les forces répulsives par une exponentielle :

$$g_p(\sigma) = g_{hs}(\sigma) e^{C_L(\sigma)} \qquad \text{(II.A.55)}$$

où $C_L(\sigma)$ est le potentiel renormalisé.

Le coefficient de rugosité est alors corrigé pour tenir compte de la densité :

$$\tau_j^{-1} = b(T,\rho)\tau_E^{-1} \qquad \text{(II.A.56)}$$

où

$$b(T,\rho) = a(T) e^{C_L(\sigma)} \qquad \text{(II.A.57)}$$

Cette correction nécessite la connaissance du potentiel intermoléculaire et par conséquent n'est pas toujours exploitable.

Jonas et Wolfe [44, 46] ont étendu ce modèle aux mélanges de sphères dures. Ils relient le paramètre τ_j à deux coefficients de rugosité caractérisant les collisions soluté-soluté et soluté-solvant :

$$\tau_j^{-1} = a_{11}\tau_{E_{11}}^{-1} + a_{12}\tau_{E_{12}}^{-1} \qquad \text{(II.A.58)}$$

où :

$$\tau_{E_{ij}}^{-1} = \frac{2\pi}{3} \rho_j \sigma_{ij}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu_{ij}}\right)^{1/2} g_{ij}(\sigma_{ij}) \qquad \text{(II.A.59)}$$

avec :

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad \text{et} \quad \mu_{ij} = m_i m_j/(m_i + m_j)$$

Les paramètres ρ et $g(\sigma)$ méritent quelque attention : ils diffèrent suivant que l'on s'intéresse aux chocs homogènes (ii) ou hétérogènes (ij). Soulignons, pour une meilleure compréhension, que nous étudions la relaxation de rotation de l'espèce i.

a) Collisions de molécules i entre elles

La fonction de distribution radiale est celle du liquide pur et la densité, celle de l'espèce i. En effet, la fréquence de collision entre molécules i est proportionnelle à leur abondance n_i dans le milieu.

b) Collisions d'une molécule i avec les molécules j

La fonction de distribution radiale est reliée à la compressibilité Z par [47] :

$$g(\sigma) = \frac{Z - 1}{4\eta} \qquad \text{(II.A.60)}$$

où η est la fraction d'encombrement.

Mansoori [48] donne à la compressibilité une forme empirique convenant très bien aux mélanges de sphères dures :

$$Z = \frac{(1+\eta+\eta^2) - 3\eta[y_1+y_2\eta] - \eta^3 y_3}{(1-\eta)^3} \qquad \text{(II.A.61)}$$

avec :

$$\eta = \Sigma\eta_i \quad ; \quad \eta_i = \frac{\pi}{6}\sigma_i^3 x_i\rho \qquad \text{(II.A.62)}$$

$x_i\rho$ est la densité de l'espèce i

$$y_1 = \sum_{j>i=1}^{2} \frac{\Delta_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)}{(\sigma_i\sigma_j)^{1/2}} \qquad \text{(II.A.63)}$$

$$y_2 = \sum_{j>i=1}^{2} \Delta_{ij} \sum_{k=1}^{2} \frac{\eta_k}{\eta} \frac{(\sigma_i\sigma_j)^{1/2}}{\sigma_k} \qquad \text{(II.A.64)}$$

$$y_3 = \left[\sum_{i=1}^{2} \left(\frac{\eta_i}{\eta}\right)^{2/3} x_i^{1/3}\right]^3 \qquad \text{(II.A.65)}$$

avec :

$$\Delta_{ij} = \frac{(\eta_i\eta_j)^{1/2}}{\eta} \frac{(\sigma_i - \sigma_j)^2}{\sigma_i\sigma_j} (x_i x_j)^{1/2} \qquad \text{(II.A.66)}$$

Le terme de densité doit tenir compte de la probabilité de rencontre d'une molécule i bien particulière avec une quelconque de l'espèce j. La densité est alors ρ_j.

Si la concentration est très faible la densité ρ_i du soluté est petite et le terme $a_{ii}\tau_{E_{ii}}^{-1}$ peut être négligé. Dans le cas contraire on accède au terme $a_{ij}\tau_{E_{ij}}^{-1}$ en enlevant de $1/\tau_j$ la contribution des chocs homogènes.

Ici encore deux cas limites se présentent :

1) Il n'y a aucun transfert de moment angulaire soluté-solvant lors de la collision. Le terme a_{ij} est nul. Ceci ne veut pas dire que les espèces i ou j sont lisses dans des chocs homogènes.

2) Les vitesses tangentielles des molécules i et j sont inversées dans la collision.

Plusieurs tentatives de quantification de ce cas existent dans la littérature. Il existe une grande incohérence dans ces travaux.

Jonas [44], citant Fixman et Rider [49], prétend que la valeur limite de $a_{ij}(T)$ s'écrit :

$$a_{ij}(T) = \frac{1}{1 + b} \qquad \text{(II.A.67)}$$

où :

$$b = \frac{4I}{\mu\sigma^2} \qquad \text{(II.A.68)}$$

avec :

$$\mu = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \qquad \text{(II.A.69)}$$

et :

$$\sigma = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \qquad \text{(II.A.70)}$$

Cette relation présente un défaut : si l'on considère n_1 molécules de l'espèce i dans n_2 molécules de la même espèce la densité de la population 1 devient :

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2}\rho = \rho_1 \quad \text{de même} \quad \rho_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}\rho$$

Les relations (II.A.58) et (II.A.59) deviennent :

$$\tau_j^{-1} = a_{11}\left[\frac{8\pi}{3}\rho_1\sigma^2\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} g(\sigma)\right] + a_{12}\left[\frac{8\pi}{3}\rho_2\sigma^2\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} g(\sigma)\right] \qquad \text{(II.A.71)}$$

que l'on écrit aussi :

$$\tau_j^{-1} = A\left[a_{11}\frac{n_1}{n_1+n_2} + a_{12}\frac{n_2}{n_1+n_2}\right] \qquad \text{(II.A.72)}$$

où A est le facteur τ_E^{-1} de l'expression (II.A.49).

On remarque que cette extrapolation de (II.A.58) au liquide pur ne conduit à l'expression (II.A.49) que si $a_{11}(T) = a_{12}(T)$. Cette conclusion est tout à fait raisonnable puisque ce coefficient ne dépend que de la nature des espèces en collision.

Or si l'on extrapole (II.A.67) au fluide pur on obtient :

$$\lim_{j\to i} a_{ij}(T) = \frac{1}{1 + \frac{8I}{m\sigma^2}} \qquad \text{(II.A.73)}$$

Ce résultat est en contradiction avec (II.A.53) qui prévoit :

$$a_{ii}(T) = \frac{1}{1 + \frac{4I}{m\sigma^2}}$$

Ceci tient au fait que l'expression de b (II.A.68) ne décrit plus le moment d'inertie réduit de la molécule, mais d'une espèce virtuelle de masse moitié.

Berne et Montgomery [50] ont décrit un mélange de deux espèces polyatomiques. Leurs calculs sont en accord avec ce que nous venons de voir : le cas pur est l'extrapolation au mélange de deux molécules identiques. Malheureusement leur modèle ne prévoit pas de transfert de moment angulaire si un des partenaires dans la collision a un moment d'inertie très faible ou nul (gaz rare par exemple).

Widom [51] utilise dans sa description, un paramètre b ayant la même signification mais dont l'expression est :

$$b = \frac{I}{\mu\sigma^2} \qquad \text{(II.A.74)}$$

Fixman et Rider se réfèrent à ces travaux et définissent :

$$b = \frac{4I}{\mu\sigma^2} \qquad \text{(II.A.75)}$$

mais contrairement à ce que prétend Jonas [44], σ représente le diamètre de sphère dure de l'espèce dont on observe la relaxation de rotation.

Nous avons utilisé une expression qui a le mérite de rester cohérente du mélange au liquide pur, d'être en accord, en cela, avec Berne et Montgomery et surtout qui conserve à b une signification physique identique dans le fluide pur et le mélange.

On remarque que κ (éq. II.A.54) décrit la répartition du moment d'inertie dans la sphère. C'est le rapport du moment expérimental à celui qu'aurait la molécule si sa masse était répartie sur une circonférence de rayon $\frac{\sigma}{2}$. On peut définir une grandeur identique pour le mélange où l'on assimile le système en collision à deux sphères de moment d'inertie $I_{ij} = I_i I_j/(I_i+I_j)$ de masse $\mu_{ij} = m_i m_j/(m_i+m_j)$ et de diamètre $\sigma_{ij} = (\sigma_i+\sigma_j)/2$, (II.A.54) devient :

$$b = \frac{4I_{ij}}{\mu_{ij}\sigma_{ij}^2} \qquad \text{(II.A.76)}$$

Dans le cas qui nous intéressera un des partenaires, le gaz rare, aura un moment d'inertie nul. Pour les collisions avec l'oxygène (cas de SF_6, § III.C.3) on peut définir trois moments d'inertie, le premier suivant l'axe de la molécule est nul, les deux autres sont identiques et égaux à $1{,}938.10^{-39}$ g.cm^2. Si la molécule tourne suffisamment vite on peut l'assimiler à une sphère ayant un moment égal au 2/3 de cette valeur :

$$I_{O_2} = 1{,}29.10^{-39} \text{ g.cm}^2$$

Cette valeur reste très petite devant celle de SF_6 : $3{,}15.10^{-38}$ g.cm^2 et pourra être négligée. Le coefficient b devient nul et la valeur limite du coefficient de rugosité :

$$a_{ij}\text{lim} \equiv 1 \qquad \text{(II.A.77)}$$

II.A.5. Couplage de Coriolis

Cette perturbation résulte d'un terme de correction dans l'hamiltonien de la molécule [52]

$$H_{Cor} = - \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} P_\alpha \pi_\beta \qquad \text{(II.A.78)}$$

où α,β sont des permutations des coordonnées cartésiennes (x, y, z),

μ est l'inverse de la matrice des moments d'inertie de la structure à l'équilibre,

P est le moment angulaire total,

π est la composante vibrationnelle du moment angulaire.

On évalue les composantes de π de deux façons différentes :

a) par les déplacements cartésiens pondérés du $i^{ème}$ atome :

$$\pi_\alpha = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \delta\beta_i \delta\dot{\gamma}_i - \delta\gamma_i \dot{\beta}_i \right\} \qquad \text{(II.A.79)}$$

b) par les coordonnées normales et leurs moments conjugués :

$$\pi_\alpha = \sum_{s,s'} \zeta_{ss'}^{(\alpha)} Q_s, P_s \qquad \text{(II.A.80)}$$

où $\zeta_{ss'}^{(\alpha)}$ est la constante de Coriolis qui couple les coordonnées normales Q des modes s et s' dans une rotation d'axe (α).

L'expression de la constante est déduite de (II.A.79) et (II.A.80) :

$$\zeta_{ss'}^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \ell_{i,s}^{(\beta)}, \ell_{i,s}^{(\gamma)} - \ell_{i,s}^{(\gamma)}, \ell_{i,s}^{(\beta)} \right\} \qquad \text{(II.A.81)}$$

Les éléments $\ell_{i,s}^{(\beta)}$ de la matrice de passage des coordonnées normales aux coordonnées cartésiennes pondérées sont donnés par :

$$\delta\alpha_i = \sum_s \ell_{i,s}^{(\alpha)} Q_s \qquad \text{(II.A.82)}$$

On met en évidence deux types de couplages de Coriolis :

a) le couplage du premier ordre. Il se produit entre modes de même symétrie et conduit, lors du traitement de l'hamiltonien par la méthode des perturbations, à des éléments de matrice non nuls dès le premier ordre.

b) le couplage du deuxième ordre. Il met en jeu des modes de symétries différentes et ne conduit à des éléments de matrice non nuls qu'au second ordre. Ce couplage ne prend quelque importance que si les modes en interaction ont des énergies proches puisque leur différence apparaît au dénominateur des éléments de la matrice.

La signification physique du couplage du premier ordre est simple. Chaque atome dans un vibrateur tend à conserver la direction de son mouvement. Quand la molécule tourne il y a transfert d'excitation entre les modes qui se déduisent l'un de l'autre par la rotation. Ce couplage ne pourra donc affecter que des modes dégénérés.

Aucune interprétation physique satisfaisante ne permet de concrétiser le couplage du second ordre. Il apparaît comme une déduction mathématique du traitement de l'hamiltonien.

D'une façon générale la loi de Jahn [36] prédit que deux modes sont en interaction si le produit de leurs représentations contient celle du moment cinétique.

L'effet de ce couplage a été étudié dans le gaz par Placzek et Teller [53] pour les toupies symétriques. Teller [54] a étendu l'étude aux toupies sphériques. Les règles de sélection en infrarouge et en Raman ont été établies par Mills [55].

Les modèles que nous avons décrits partent de la fonction de corrélation du rotateur libre pour remonter à celle du fluide. Les corrections pour la prise en compte du couplage de Coriolis portent sur la fonction du rotateur libre. Muller et Kneubühl [56] ont montré que cette interaction fait tourner le moment dipolaire de transition à la vitesse $\omega(1-\zeta)$ par rapport au laboratoire. Ils corrigent la fonction de corrélation du rotateur libre en remplaçant le temps t par $(1-\zeta)t$. Cette correction, valable en infrarouge est compatible avec le résultat de Steele [19, 57] dans le cas limite où $\zeta = 0$. Gilbert a établi la correction pour la diffusion Raman [2 et 16]. Il a insisté sur le signe de ζ. Nous rappellerons le résultat pour

une toupie symétrique. Si l'axe z est colinéaire à l'axe principal d'une molécule de symétrie C_{3v} les moments de transition impliqués dans un mode e sont Mx et My. On oriente l'espace pour que la coordonnée normale Qx (resp. Qy) module Mx (resp. My).

Le signe de ζ est choisi pour que l'hamiltonien s'écrive :

$$H_{cor} = -\zeta \frac{P_z}{I_{//}} \ell_v = -\zeta \omega_z \ell_v \qquad \text{(II.A.83)}$$

où ℓ_v est le moment cinétique de l'oscillateur.

On retrouve ainsi un résultat homogène avec celui des toupies sphériques : le moment de transition tourne autour de l'axe moléculaire à la vitesse $\omega_z(1-\zeta)$ conduisant en infrarouge à un rétrécissement de la raie si $\zeta > 0$. En Raman les composantes de la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité sont modulées à la fréquence $\pm\omega_z(1-\varepsilon_k\zeta)$. Les valeurs de ε_k ont été établies par Mills [55] pour différentes symétries moléculaires (tableau II.2).

D'une façon générale, les constantes de Coriolis sont déterminées dans la phase gazeuse. Nous allons justifier leur utilisation, sans correction, dans le liquide. Les expressions (II.A.81) et (II.A.82) relient les constantes ζ aux modes normaux. Si ces derniers sont sensibles aux variations dans les forces intermoléculaires, les constantes de Coriolis le seront. Meal et Polo [58 et 59] ont établi cette relation.

Par analogie avec le formalisme de Wilson [60] qui relie les fréquences de vibration aux constantes de force :

$$G.F.L = L.\Lambda \quad \text{ou} \quad L^{+}.F.G.(L^{+})^{-1} = \Lambda \qquad \text{(II.A.84)}$$

où G est la matrice énergie cinétique qui ne dépend que de la masse des atomes et de la géométrie de la molécule ;

F est la matrice énergie potentielle directement liée aux constantes de force ;

Λ est la matrice diagonale des fréquences de vibration $\lambda_{ss'} = \omega^2_{ss'}\delta_{ss'}$;

L est la matrice de passage des coordonnées normales Q aux coordonnées internes de symétrie S

Groupes de Symétrie	$\Delta K = \pm k$	$\Delta \ell$	ε_k
C_3, C_{3v}, C_{3h}	± 1	± 1	$+1$
D_3, D_{3d}, S_6	± 2	∓ 1	-1
C_4 :			
C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_4, D_{4d}	± 1	± 1	$+1$
C_n avec $n > 5$:			
C_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nh}	± 1	± 1	$+1$
D_{nd} (n impair)	± 2	± 1	$+1$
D_{2d}, S_4	± 1	∓ 1	-1
D_{4d}, S_8	± 1	∓ 1	-1
	± 2	± 1	$+1$

Tableau II.2

Règles de sélection et ε_k selon Mills [55].

$$S = L.Q \qquad \text{(II.A.85)}$$

On peut définir une expression équivalente faisant intervenir les constantes de Coriolis

$$L^{+}F.C^{(\alpha)}(L^{+})^{-1} = \lambda\ \zeta^{(\alpha)} \qquad \text{(II.A.86)}$$

où $C^{(\alpha)}$ est assimilable à G puisqu'elle ne fait intervenir que la masse des atomes et la géométrie de la molécule.

$\zeta^{(\alpha)}$ a pour composantes les constantes $\zeta_{ss'}^{(\alpha)}$.

Le passage de l'état gazeux au liquide produit une variation ΔF dans la matrice des forces intermoléculaires. Les fréquences de vibration varient de $\Delta\omega/\omega$ selon (II.A.84). Parallèlement les constantes de Coriolis fluctuent de $\Delta\zeta/\zeta$ (II.A.86). Puisque $\Delta\omega/\omega$ est de l'ordre de 5.10^{-3} lors du passage du gaz au liquide, $\Delta\zeta/\zeta$ sera du même ordre donc tout à fait négligeable.

II.B. RELAXATION DE VIBRATION

Nous avons vu rapidement au paragraphe I.B.3. les différents types de relaxations vibrationnelles susceptibles d'intervenir dans les composés que nous étudions. Nous ne nous intéresserons ici qu'au couplage dipolaire de transition, puisque c'est le seul qui intervienne de façon certaine, et parfois même spectaculaire dans nos spectres.

De nombreux travaux rapportent des structures particulières dans les spectres de raies triplement dégénérées en phases plastiques et liquides [61 à 65]. Ce phénomène semble être une persistance de la séparation des modes longitudinaux et transverses optiques connue dans les solides. Ce phénomène est lié à l'interaction des moments dipolaires instantanés, induits par les vibrations autour de leurs positions d'équilibre, des atomes de la molécule. Dans ce cas le mode optique longitudinal (LO) se produit à une fréquence légèrement supérieure au mode optique transverse (TO). Haas et Hornig [66] ont calculé la séparation de ces modes dans un cristal cubique :

$$\nu_{LO}^2 - \nu_{TO}^2 = \left[\frac{n_\infty^2 + 2}{3n_\infty}\right]^2 \frac{N}{\pi} \frac{g}{3} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)^2 \qquad \text{(II.B.1)}$$

où ν_{LO} et ν_{TO} sont les fréquences des modes,

n_∞ est l'indice de réfraction du côté haute fréquence de la raie,

N est la concentration numérique en oscillateurs,

g est la dégénerescence de la raie,

$\frac{\partial \mu}{\partial Q}$ est la dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale du mode.

On voit apparaître le carré de $\frac{\partial \mu}{\partial Q}$ ce qui implique la proportionnalité de la séparation LO-TO avec l'intensité intégrée infrarouge [67].

Plusieurs travaux théoriques ont tenté de rendre compte dans le profil des raies Raman de ce couplage. Lynden Bell [68] a montré que le spectre d'une raie présentant cette interaction doit être dépolarisé et doit être indépendant de l'angle d'observation, donc du

vecteur de diffusion $\vec{k}$. Ces deux résultats ont été observés expérimentalement [2]. Sur un principe sensiblement identique, Yvinec [69] et Pick [70] ont développé une théorie qui rend compte du profil de la raie ν_3 de CF_4. Leur théorie prend en compte les interactions coulombiennes à longues distances entre dipôles ponctuels, alors que les travaux précédents [71] n'avaient considéré l'interaction dipôle-dipôle que comme une perturbation conduisant à un processus de relaxation vibrationnelle intermoléculaire. Ces travaux rendaient compte de l'élargissement de certaines raies (CH_3I par exemple) mais ne reproduisaient pas la structure de la raie ν_3 de CF_4. La théorie d'Yvinec repose sur quelques hypothèses aussi bien pour la phase plastique que pour le liquide :

- Dans les coordonnées moléculaires, le tenseur de polarisabilité ne dépend pas de l'orientation des molécules mais seulement du mode de vibration considéré.

- Les différents modes normaux d'une même molécule ne sont couplés ni par les rotations ni par aucune autre interaction.

- La forme de la raie est principalement due à l'interaction dipolaire de transition. C'est-à-dire que la relaxation de rotation a un effet négligeable.

- Le profil du spectre Raman est bien représenté par la densité d'états vibrationnels à un phonon.

Les deux premières hypothèses sont très classiques et généralement très raisonnables. La troisième hypothèse est justifiée pour la phase plastique où généralement l'élargissement rotationnel de la raie est celui du liquide à basse température. La largeur de raie est alors très faible donc négligeable par rapport à la structure "LO-TO". Par contre dans le liquide à haute température cette hypothèse ne peut plus être considérée. En effet à mesure que la température s'accroît, la structure rotationnelle devient de l'ordre de grandeur de la structure dipolaire et même dans certains cas, (NOF_3 par exemple) la raie prend une allure tout à fait identique à une raie non perturbée par ce type de couplage. Ceci est une limitation énorme qui empêche d'appliquer ce modèle au liquide loin du point triple. Les auteurs démontrent que la quatrième hypothèse est vérifiée pour un cristal cubique si les corrélations entre les orientations moléculaires peuvent être négligées.

La fonction $g(\omega)$, densité d'état à un phonon, est calculée en faisant intervenir tous les vecteurs d'ondes de la première zone de Brillouin. Dans la phase plastique l'ordre translationnel simplifie quelque peu les calculs, par contre dans le liquide les positions des molécules n'étant plus fixées elles ont été déterminées par un calcul de type Monte Carlo sur un liquide de sphères dures loin du point d'ébullition.

Les conclusions sont les suivantes : la densité d'état à un phonon reflète bien les spectres expérimentaux dans la phase plastique et dans la phase liquide. Le couplage dipolaire considéré est peu sensible au désordre translationnel des molécules à longue distance puisque le passage du cristal plastique au liquide ne change pas de façon sensible l'allure du spectre. Seul un léger accroissement de la séparation entre mode intervient. Il peut être attribué à une fluctuation de la position des plus proches voisins.

Ce modèle a été affiné pour permettre de rendre compte du profil de la raie ν_3 de CBr_4. Bien que l'on soit dans des conditions analogues, mode F_2 de forte activité infrarouge d'une molécule toupie sphérique, le spectre ne présente pas de structure mais seulement une largeur supérieure à ce que donnerait la seule relaxation rotationnelle. Ces mêmes auteurs ont alors tenu compte du fait que Br étant très polarisable, le moment dipolaire induit peut influencer la totalité du nuage électronique et l'approximation faite précédemment du dipôle ponctuel n'est plus valable. Ils ont alors tenu compte de la distribution du moment dipolaire dans la molécule. On conserve alors l'interaction des dipôles à longue distance mais intervient aussi une interaction entre plus proches voisins pour laquelle la répartition du moment dipolaire est considérée. Malgré l'introduction d'un paramètre reflètant la délocalisation du moment dipolaire, ce modèle n'arrive pas à rendre compte du profil symétrique de la raie. Ce phénomène est attribué au fait que la grande polarisabilité du brome peut induire un effet d'écran sur le moment dipolaire de la molécule. De sorte que les interactions à longue distance, qui semblent être responsables de la structure LO-TO, s'y trouvent fortement réduites et seules les interactions entre plus proches voisins conservent une importance.

Le modèle fournit un accord correct dans le seul cas de CF_4, mais n'arrive pas à reproduire le spectre de CBr_4. D'un point de vue qualitatif le comportement des spectres théoriques est analysé en détail sans pour autant pouvoir améliorer l'ajustement aux spectres expérimentaux. De plus l'extrême lourdeur de la méthode ne permet son emploi qu'au prix de calculs longs et coûteux.

La philosophie de tout ceci n'est pas très optimiste. Il n'existe toujours pas de modèle utilisable pour l'interprétation du couplage dipolaire de transition. Ceci nous a interdit de progresser dans son analyse.

Chapitre III

PARTIE EXPERIMENTALE

III.A. COMPOSES ETUDIES

Nous présentons, dans cette partie, les données expérimentales dont nous disposons dans la littérature, et celles nécessaires à notre étude.

Il est bon de justifier quelque peu le choix des composés étudiés qui sont : NOF_3, PF_3, SF_6 dissous dans l'oxygène et le krypton liquides et CF_4 en solution dans l'argon. Outre les considérations de symétrie, déjà citées, nous devions nous limiter à des molécules à petit nombre d'atomes, d'une part pour réduire le nombre de modes normaux observables, d'autre part pour réduire les risques de recouvrement de bandes.

La proximité du laboratoire du fluor dirigé par M. R. Bougon, nous a permis d'explorer un créneau peu exploité. Les problèmes de manutention des composés fluorés nécessitent une expérience et un appareillage dont M. Bougon et son équipe nous ont fait largement profiter.

Cette étude est aussi un prolongement logique des travaux effectués au laboratoire par M. Gilbert sur SF_6, CF_4 et NF_3 purs. Les études en solutions cryogéniques avaient pour objet de dissocier l'effet de température de celui de densité principalement dans CF_4/Ar. Nous espérions arriver ainsi à une meilleure interprétation des interactions dipolaires de transition. Notre appareil s'étant avéré bien adapté à ce genre d'étude et assez performant, nous avons analysé le comportement monomoléculaire de CF_4 et SF_6 dans un bain cryogénique.

III.A.1. NOF_3

NOF_3 a été synthétisé pour la première fois il y a environ quinze ans, par trois équipes différentes. Pillipovich et al. [72], à la Rocketdyne ont fait réagir ClF_3 pollué par ClO_2 sur HNF_2. Ils ont ensuite découvert qu'une décharge électrique dans un mélange 1:1 de fluor dans l'air conduisait au même composé. Bartlett et al. [73] ont obtenu NOF_3 par pyrolyse de l'hexafluoronickelate de nitrosyle dans du fluor à 350°C

$$(NO)_2NiF_6 \rightarrow NOF + NOF_3 + NiF_2$$

Cette méthode a conduit à un mélange de NOF et NOF_3 dont la séparation est malaisée. Une autre impureté se trouvait présente : NO_2F, la purification fut réalisée par l'action de BF_3 suivant la réaction :

$$NOF + NO_2F + 2BF_3 \rightarrow NOBF_4 + NO_2BF_4$$

Enfin la troisième équipe, Fox, Mac Kenzie et coll. [74] ont réalisé la synthèse de ce produit par décharge électrique dans un mélange NF_3-O_2 à la température de l'azote liquide. La purification fut réalisée par distillation fractionnée. Le rendement de cette technique ne dépasse pas 10 à 15%.

L'échantillon utilisé nous a été aimablement fourni par M. Bougon. Il avait synthétisé ce composé en 1968 [75 et 76] par action du fluor sur NO. Dans une première étape il y a formation de monofluorure de nitrosyle, la réaction est complète et rapide même à basse température

$$NO + 1/2F_2 \rightarrow NOF$$

Ensuite il y a fluoration du fluorure de nytrosyle, cette réaction est plus lente et incomplète

$$NOF + F_2 \rightleftharpoons NOF_3$$

Cette dernière réaction a été réalisée vers 300°C et sous quelques 300 bars de mélange F_2/FNO avec un excès d'un facteur 10 en fluor. Le mélange ainsi obtenu se composait donc de NOF, NOF_3 et F_2. Le fluor a été éliminé par pompage sur le mélange à la température de l'azote liquide. Le monofluorure de nitrosyle est difficile à séparer de NOF_3. Toutefois par action de l'hexafluorure d'uranium on arrive à former un complexe UF_7NO qui peut être plus facilement éliminé. Du fait de son ancienne préparation, l'échantillon de NOF_3 devait être purifié. L'impureté la plus gênante est HF qui détruit rapidement les fenêtres de pyrex du cryostat. Une méthode efficace de piégeage de ce composé consiste à le faire séjourner sur NaF préalablement dégazé. Pour cela on régénère NaF par un pompage sous vide sous haute température (T ~ 500 K) pendant 24 h. Nous avons ensuite laissé refroidir NaF toujours sous pompage ($P < 10^{-6}$ torr). Une fois la température ambiante atteinte, nous avons introduit NOF_3 et l'avons laissé au contact de NaF pendant 24 h. L'échantillon de NOF_3 a été récupéré par cryo-pompage à l'azote liquide dans un récipient lavé, rincé, séché et dégazé. Des spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge nous ont permis de conclure à une pureté suffisante du composé.

La pureté de NOF_3 s'est avérée être une exigence expérimentale très sévère puisque nous avons été contraint d'utiliser des fenêtres de pyrex sur notre cryostat. Or ce composé ne résiste pas aux traces d'HF. Il se trouve que NOF_3 est un composé chimiquement stable à la condition qu'il soit très pur. Nous avons noté ce fait expérimental déjà mentionné par Fox et al. [77] : un échantillon de NOF_3 pur sous 60 atm. vers 300°K ne provoquait une attaque décelable des fenêtres du cryostat qu'au bout de plusieurs heures, alors que le même produit contaminé par des traces à peine décelables en infrarouge détruisait les fenêtres en quelques secondes !! Ce phénomène a même permis de vérifier l'état de pureté des échantillons utilisés.

Des expériences ont été menées sur des rats pour déterminer la toxicité de ce produit [78]. On note 50% de décès lors d'une exposition de 10 min dans une atmosphère contenant 200 à 500 ppm de NOF_3. Ce qui le place à un rang de toxicité supérieur au fluor.

Curtiss et coll. [79] ont enregistré le spectre infrarouge de ce composé et ont observé six bandes fondamentales comme le laissait prévoir la symétrie C_{3v} qu'ils attribuaient à NOF_3. Les six modes de vibration sont représentés sur la figure III.A.1. Ils sont tous actifs à la fois en infrarouge et en Raman. Parmi ces modes, quatre furent attribués sans trop de peine, par contre une polémique subsista sur les raies observées par Curtiss à 528 et 558 cm^{-1}. Des considérations d'intensité de bande conduisirent ces auteurs à attribuer la raie à 558 cm^{-1} à ν_5. Muller et al. [80] ont fait la même attribution aux vues de résultats analogues. Abramowitz et Levin [81] ont les premiers enregistré les spectres Raman de NOF_3 cristallin à 78 K sans pouvoir lever l'ambiguïté. Berney et Cormier [82] en 1973 ont tenté, par un calcul de constantes de force sur $F_3{}^{14}NO$ et $F_3{}^{15}NO$, de trancher la question, mais en vain. Ce n'est que dans un article de 1974 que Aminadav et coll. [83] ont présenté une étude en polarisation du spectre Raman de NOF_3 gazeux. L'attribution était alors fournie sans ambiguïté, la raie à 528 cm^{-1} étant polarisée ne pouvait être que le mode ν_3 de symétrie a_1. Nous confirmons ce résultat par nos travaux.

Un autre point intéressant mérite d'être signalé : Abramowitz [81] rapporte dans son spectre du cristal une bande très large située entre 835 et 900 cm^{-1}. Il attribue la structure très particulière de cette bande à une résonance entre les raies $\nu_3 + \nu_6$ et ν_4. Nous verrons que cette structure peut parfaitement s'expliquer par un couplage dipolaire de transition.

Les fréquences des raies sont regroupées dans le tableau III.1.

En plus de l'étude spectroscopique Fox et al. [77] ont mené une étude thermodynamique qui a permis de déterminer :

- le point critique : T_c = 29,5°C ; P_c = 63,5 atm. ; d_c = 0,593 g/ml
- le point d'ébullition : T_e = -87,6°C
- le point de fusion : T_f = 113 K [74].

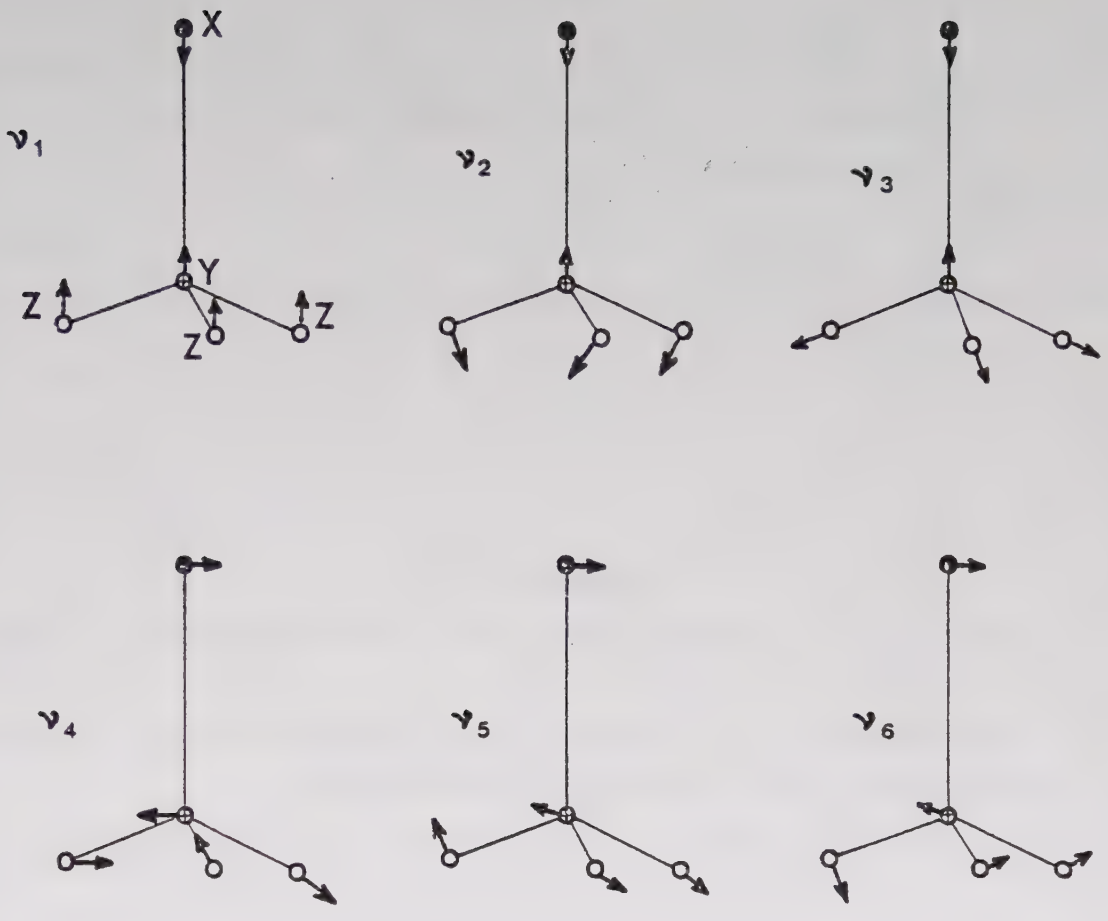


Fig. III.A.1 - Modes normaux de NOF_3.
ν_1 à ν_3 symétrie a_1
ν_4 à ν_6 symétrie e

	Raie	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
	Symétrie	a_1	a_1	a_1	e	e	e
Infrarouge	Fréquence (cm^{-1})	1690,7	743,84	542	884,05	529,95	403,0
	Bandes chaudes :						
	$\nu_i + \nu_6 - \nu_6$	1689,8	741,1			528,2	
	$\nu_i + \nu_5 - \nu_5$	1689,3	737,2			526,5	
Raman	Fréquence (cm^{-1})						
	gaz :	1689	743	541	~880	528	400
	liquide :	1689	740	540	~875	525	400

Tableau III.1

Symétries et positions des raies vibrationnelles de NOF_3

Une mesure de la densité du liquide a été entreprise par ces auteurs dans deux domaines de température :

a) de -80°C à -120°C la densité suit une loi linéaire de la forme :

$$d = 1,237 - 0,003544\ T$$

où T est en degrés Celsius.

b) de 0°C au point critique, les densités du gaz et du liquide ont été déterminées. Nous avons reporté sur la figure II.A.2 les deux domaines de mesure en trait plein. La courbe en pointillés est extrapolée et interpolée par un ajustement polynomial sur un calculateur Tektronix 4051. Le programme utilisé est commercialisé par le constructeur sous l'appellation "Cubic spline Data fit" [84].

Kirchhoff et Lide [85] ont déterminé par spectroscopie micro-onde, la constante rotationnelle du niveau fondamental $B_o = 0,191667 \pm 2.10^{-6}$ cm^{-1} et le moment dipolaire permanent de NOF_3 : $\mu = 0,0390 \pm 4.10^{-4}$ D. Cette valeur est très faible, on note le rôle important de l'oxygène qui annule l'effet des fluors dans la polarité de la molécule : $\mu(NF_3) = 0,234 \pm 0,004$ D [86].

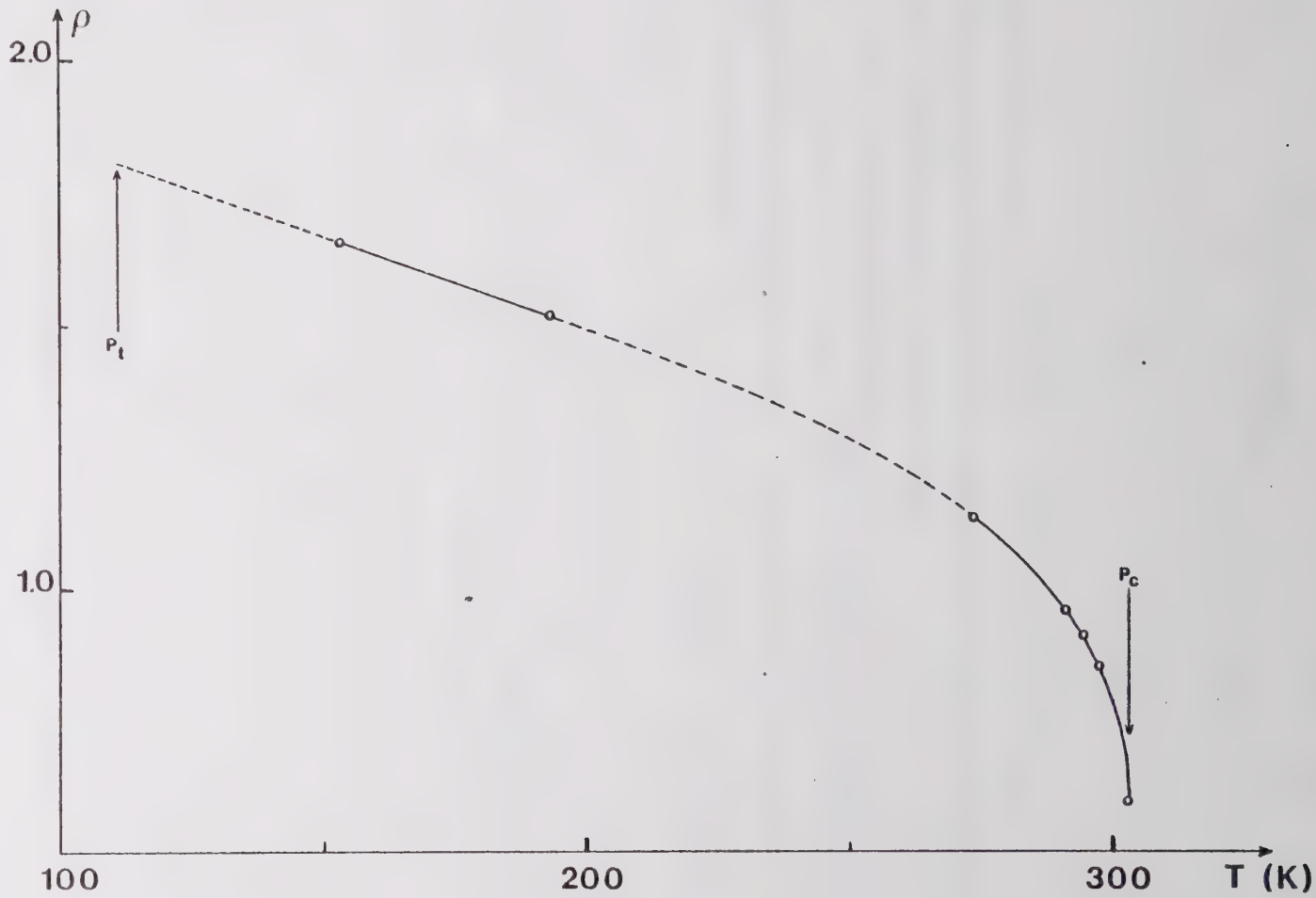


Fig. III.A.2 - Densité de NOF_3 liquide.

Plato et coll. [87] ont mené des expériences de diffraction électronique sur NOF_3 gazeux à 20°C. En se fixant pour contrainte la valeur micro-onde pour B_0, ils ont déterminé une géométrie définie par les paramètres suivants :

$$r(N=O) = 1,159 \text{ Å} \pm 0,002 \text{ Å}$$

$$r(N-F) = 1,432 \text{ Å} \pm 0,002 \text{ Å}$$

$$\widehat{ONF} = 117,4° \begin{pmatrix} +0,6 \\ -1,1 \end{pmatrix}°$$

Les trois modes de symétrie e (ν_4 à ν_6) sont perturbés par des couplages de Coriolis du premier ordre dont les intensités nous étaient inconnues. De même les intensités intégrées infrarouges, permettant une étude quantitative du couplage dipolaire de transition, n'avaient jamais été déterminées.

Une étude spectroscopique sérieuse de NOF_3 passe par la détermination de ces grandeurs. Ceci a été réalisé par une étude infrarouge complète du composé.

III.A.2. PF_3

PF_3 fut synthétisé pour la première fois par McIvor en 1875 et Moissan en commença l'étude dès 1886.

Les principales méthodes de synthèse de ce produit passe par l'échange d'halogène entre PCl_3 et AsF_3 [88], ou SbF_3 avec des traces de SbF_5 utilisés en catalyseur [89, 90], ou SnF_2 [91], ou encore FNH_4 [92]. Muetterties et al. ont fait réagir PCl_3 sur CaF_2 [93] et aussi PbF_2 et HF. Ils ont également obtenu PF_3 par réaction de PBr_3 sur SbF_3 avec Br_2 comme catalyseur au contact de CaF_2. D'autres méthodes ont conduit à PF_3 et POF_3 par action de P_2O_5 sur CaF_2 [94]. Dans cette dernière méthode il semble que PF_3 soit obtenu par réduction de POF_3 par les parois métalliques du réacteur.

L'échantillon que nous avons utilisé nous a été fourni par la maison STREM.

Booth et al. [90] ont donné les constantes suivantes :

Point triple : $T_T = -151,5°C$
Point d'ébullition : $T_e = -101,5°C$
Point critique : $T_c = -2,0°C$
$P_c = 42,67$ Atm.

La courbe de tension de vapeur de ce produit a été estimée par Tarbutton et al. [94] :

$$\text{Log } P_{mm} = 7,9269 - 861,9/T$$

Bien d'autres données thermodynamiques sont regroupées dans une note de travail de Benoit et Michel [95].

La géométrie de la molécule est connue depuis 1935 par les mesures de diffraction électronique de Pauling et Brocway [96]. Les valeurs sont les suivantes :

$$r_{P-F} = 1,52 \pm 0,04 \text{ Å}$$
$$\widehat{FPF} = 104° \pm 4°$$

Ces résultats ont été affinés par Mirri [97] sur la base des constantes de distorsion centrifuges ($D_j = 7,8$ kHz/s, $D_{jK} = -11,77$ kHz/s) et conduisent à :

$$r_{P-F} = 1,562 \text{ Å}$$
$$\widehat{FPF} = 98°$$

Ce même calcul conduit aux constantes de forces suivantes :

$F_{11} = 6,18$ mdyne/Å $\quad F_{33} = 4,96$ mdyne/Å
$F_{22} = 2,01$ mdyne Å $\quad F_{44} = 1,20$ mdyne Å
$F_{12} = 0,49$ mdyne $\quad F_{34} = 0,32$ mdyne

et à la constante de Coriolis $\zeta_4 = -0,60$.

Finalement Moritani [98] d'une part et Morino [99] d'autre part ont déterminé les grandeurs utilisées actuellement :

$r_{P-F} = 1{,}563$ Å

$\widehat{FPF} = 97°$

$\zeta_4 = -0{,}618$ $\qquad$ $\zeta^x_{1,3} = 0{,}37$

$F_{11} = 6{,}23$ mdyne/Å $\qquad$ $F_{33} = 4{,}98$ mdyne/Å

$F_{22} = 1{,}96$ mdyne Å $\qquad$ $F_{44} = 1{,}22$ mdyne Å

$F_{12} = 0{,}64$ mdyne $\qquad$ $F_{34} = -0{,}30$ mdyne.

Le moment dipolaire s'établit autour de 1,13 Debye. Cette dernière valeur est en léger désaccord avec les valeurs de Shulman (1,02 D) [100] et Ghost (1,03 D) [101].

On note, à travers les résultats de ces auteurs un fort couplage de Coriolis du deuxième ordre entre les modes ν_1 et ν_3 de ce composé.

Les études de spectroscopie vibrationnelle ont été entreprises par Yost et Anderson [88] en 1934 par diffusion Raman. Ils ont fourni les valeurs suivantes pour les quatre raies observées, en accord avec les prédictions de la théorie des groupes pour une molécule C_{3v} :

Gaz : $\nu_1 = 487$ cm^{-1} ; ν_2 non observée ; $\nu_3 = 851$ cm^{-1} ; $\nu_4 = 893$ cm^{-1}

Liquide : $\nu_1 = 486$ cm^{-1} ; $\nu_2 = 531$ cm^{-1} ; $\nu_3 = 840$ cm^{-1} ; $\nu_4 = 890$ cm^{-1}

On fera deux remarques à ce sujet :

1) Ces mesures ont été réalisées peu de temps après la découverte de l'effet Raman en 1928. Leur travail est particulièrement remarquable, vu la technologie de l'époque.

2) Les attributions qu'ils donnent sont toutefois erronnées. Gutowsky et Liehr ont déterminé par infrarouge les énergies des quatre raies

$\nu_1 = 892$ cm^{-1} ; $\nu_2 = 487$ cm^{-1} ; $\nu_3 = 848$ cm^{-1} et $\nu_4 = 532$ cm^{-1}

Tandis que Wilson et al. [103] proposaient l'attribution définitive :

$\nu_1 = 892\ cm^{-1}$; $\nu_2 = 487\ cm^{-1}$; $\nu_3 = 860\ cm^{-1}$; $\nu_4 = 344\ cm^{-1}$

De même Levin et Adams [104] ont déterminé les activités infrarouges des quatre modes :

$$\Gamma_{\nu_1} = 12{,}360\ cm^2/mM \quad ; \quad \Gamma_{\nu_2} = 4{,}957\ cm^2/mM$$
$$\Gamma_{\nu_3} = 48{,}379\ cm^2/mM \quad ; \quad \Gamma_{\nu_4} = 2{,}493\ cm^2/mM$$

où $$\Gamma = \frac{RT}{P\ell} \int \mathrm{Ln}\ (I_o/I)\, d\mathrm{Ln}\ \nu$$

On note une activité infrarouge particulièrement importante de ν_1 et ν_3. Ce point paraissait intéressant pour l'étude du couplage dipolaire de transition. La proximité de ces modes et leur interaction de Coriolis du deuxième ordre ne nous a pas permis d'étudier ce phénomène.

Ce composé est connu pour sa haute toxicité [105]. Sa grande aptitude à former des complexes [106, 91] lui permet de se fixer sur l'hémoglobine du sang. Wilkinson [107] a réalisé des expériences sur la fixation du PF_3 sur le sang. Il a pu mettre en évidence la formation d'un complexe de courte durée de vie (quelques minutes). Cette dernière est principalement limitée par l'hydrolyse de PF_3. Ce sont ces mêmes mécanismes qui se produisent dans le corps humain. Les résultats, fort heureusement faute d'expériences, sont très controversés. Les auteurs les plus optimistes considèrent la dose léthale à quelques dizaines de ppm en 10 minutes, les plus pessimistes pensent que cette limite doit être ramenée à quelques fractions de ppm dans le même temps. Quoiqu'il en soit, ce composé étant inodore, incolore et n'émettant pas de fumées à l'air, sa manipulation ne doit être entreprise qu'avec une rigueur extrême sur le plan de la sécurité. Nous avons donc pris de très grandes précautions : les récipients contenant PF_3 sous une pression supérieure à l'atmosphère étant maintenus sous une ventilation à haut débit avec rejet en hauteur dans l'atmosphère. Un contrôle rigoureux de l'étanchéité de tous les circuits susceptibles de contenir PF_3 a été effectué. Tous les rejets des pompes se sont faits vers l'extérieur avec une forte dilution. Après utilisation tous les échantillons ont été collectés dans un récipient "poubelle" et détruits à la soude 10 M.

III.A.3. SF_6/O_2 - SF_6/Kr [23]

A l'origine ces travaux entraient dans le cadre d'une étude de la solubilité d'hexafluorures dans des solvants cryogéniques. Cette étude a été menée en étroite collaboration avec Vinit [108]. Notre propos est de montrer l'applicabilité de modèles de relaxation rotationnelle à des molécules sphériques dissoutes et d'étudier alors leur comportement en l'absence d'interaction avec des voisins de même nature. De plus il est possible en choisissant correctement le solvant d'étudier la dynamique monomoléculaire d'une espèce en-dessous de son point triple tout en la conservant dans un milieu où la dynamique est celle d'un liquide. SF_6 pur a déjà été étudié dans sa phase liquide et sa phase plastique par Gilbert [109]. Nous nous resservirons des résultats de cette étude pour les comparer aux nôtres dans des mélanges.

Un grand nombre de données thermodynamiques sont accessibles dans la littérature.

Les caractéristiques critiques de SF_6 ont été déterminées par Virlet [110].

$$T_c = 318,5 \text{ K} \quad ; \quad P_c = 37,59 \text{ Bar}$$
$$d_c = 0,736 \text{ g/cm}^3 \ ;$$

Ewing et al. ont donné la valeur de la longueur de la liaison soufre-fluor [111] S-F = 1,564 Å. De même le moment d'inertie de la molécule est obtenu par les travaux d'Hackelman [112] $I = 3,15.10^{-38}$ g cm^2 en excellent accord avec la valeur de $3,09.10^{-38}$ g cm^2 obtenue à partir des résultats de Ewing.

Des six modes normaux que présente cette molécule, trois sont actifs en Raman, deux en infrarouge et le sixième est inactif à la fois en Raman et en infrarouge. Dans cette étude nous ne nous sommes intéressés qu'aux modes dégénérés ν_2 (e_g) et ν_5 (f_{2g}). De ces deux raies, seule ν_5 est perturbée par un couplage de Coriolis du premier ordre : $\zeta_{\nu_5} = -0,5$ [2].

Le diamètre de sphère dure de SF_6 a été déterminé par deux méthodes. Dans une première étude σ a été obtenu par le modèle de cellule à paroi variable de Litowitz [113] (voir § III.C.1). La valeur s'établit alors à 4,88 Å [2]. La deuxième méthode s'appuie

sur les données géométriques de la molécule : Malyshev [114] a déterminé expérimentalement une relation liant T_c/P_c aux dimensions d'une molécule sphérique XF_6

$$\frac{T_c}{P_c} = (5,40 \pm 0,16) d_{X-F}$$

où T_c/P_c est en K/bar et d_{X-F} est la longueur de la liaison X-F en Å. Le principe des états correspondant pour une molécule sphérique permet d'obtenir le volume molaire moyen par la relation :

$$b_o = 0,75\ V_c = 18,4\ T_c/P_c$$

avec :

$$b_o = \frac{2\pi}{3} N_{av}\ \sigma^3$$

où σ est le diamètre de sphère dure.

On trouve alors $\sigma = 4,98$ Å.

Il est intéressant de noter qu'ici le diamètre obtenu à partir de données statiques et dynamiques sont sensiblement identiques. Nous utiliserons la valeur de 4,88 Å déterminée dans des conditions plus proches de nos préoccupations.

Données thermodynamiques de l'oxygène et du krypton

Nous ne donnerons ici que les valeurs des grandeurs nécessaires à notre étude. L'encyclopédie des gaz [115] de l'Air Liquide fait le point de façon très approfondie sur ces composés.

Le tableau III.2 regroupe les données concernant les solvants et solutés.

Les densités de O_2 et Kr liquides sont connues à certaines températures. Pour nos températures de travail, nous avons interpolé les valeurs de la littérature (tableau III.3).

Les diamètres de sphère dure des solvants sont bien établis :

$\sigma(O_2) = 3,45$ Å [116]

$\sigma(Kr) = 3,67$ Å [117]

	Oxygène [118, 119]	Krypton [120, 121, 122]	Argon [123]	SF_6 [115]	CF_4 [124]
Point triple					
T K	54,315	115,95	83,78	222,35	~86
P bars	$1,52.10^{-3}$	0,731	0,687	2,26	
ρ liquide g/cm^3	1,306		1,4148		
ρ gaz g/l	$1,076.10^{-2}$		4,109		
Point d'ébullition					
T K	9,18	119,8	87,29		145,21
ρ liquide g/cm^3	1,141	2,413	1,393		1,603
ρ gaz g/l	4,475	8,52	5,853		7,765
Point critique					
T K	154,58	209,4	150,86	318,7	227,7
P bars	50,43	55,02	48,98	37,59	37,43
ρ g/cm^3	0,4361	0,919	0,5377	0,736	0,633
σ Å	3,45	3,67	3,54	4,88	4,65

Tableau III.2

Données thermodynamiques des constituants des mélanges.

T K	ρ_{O_2} [125] (g/cm^3)	T K	ρ_{Kr} [126] (g/cm^3)
153	0,57	206	1,28
146	0,68	194,8	1,62
145,5	0,75	185,8	1,78
137	0,84	175,6	1,90
129	0,91	165,1	2,02
116	0,99	154,6	2,12
102,5	1,08	149,6	2,17
83,5	1,19	135,8	2,29
67,5	1,25	124,9	2,38
		120,7	2,41
		116,5	2,44

Tableau III.3

Densités des solvants en fonction de la température.

Il peut paraître curieux d'assimiler l'oxygène à une sphère. On sait que l'oxygène a une double liaison purement covalente et les quatre doublets libres sur les deux atomes tendent à former un nuage électronique totalement délocalisé ayant des dimensions quasiment sphériques. Cette approximation est donc légitime.

III.A.4. Mélange CF_4-Ar

Parmi les composés fluorés, CF_4 est certainement un des plus étudiés. Ceci tient au fait que sa manipulation est extrêmement simplifiée par son extraordinaire inertie chimique.

Les données thermodynamiques de CF_4 sont données dans le tableau III.2 avec celles de l'argon.

Un grand nombre de données sont disponibles dans un rapport de la Nasa [127].

Comme toujours nous nous intéressons à diverses grandeurs géométriques :

$$dC\text{-}F = 1{,}1317\ \text{Å} \qquad [128]$$

$$I_{CF_4} = 1{,}60.10^{-38}\ g.cm^2 \qquad [129]$$

Les diamètres de sphère dure de CF_4 et de l'argon sont fournis par Gilbert : $\sigma_{CF_4} = 4{,}65$ Å [2] et Prausnitz : $\sigma_{Ar} = 3{,}54$ Å [129].

Nous avons été amenés à faire une étude thermodynamique du mélange CF_4/Ar. En effet si pour SF_6 nous pouvions ne considérer que les propriétés du solvant, car nous étions en solutions peu concentrées, dans ce cas nous travaillerons sur des mélanges allant de l'argon presque pur à CF_4 pur. Il est donc impératif de vérifier que le comportement du mélange suit bien la loi de Raoult pour la phase gazeuse et celle d'Amagat pour la phase liquide.

Cette étude préliminaire est reportée dans l'annexe III. Nous ne considérerons que le résultat principal : quelle que soit la proportion du mélange CF_4/Ar les lois de Raoult et d'Amagat sont vérifiées à mieux que 4% près et dès lors ne nécessitent pas de corrections particulières. De plus toutes les références thermodynamiques utilisées sont portées dans cette annexe.

III.B. APPAREILLAGE

III.B.1. Infrarouge

III.B.1.1. La spectroscopie par transformée de Fourier

Cette technique, encore peu répandue, principalement en raison du coût élevé de l'appareillage, est en pleine expansion. Elle offre de tels avantages qu'il n'est pas inutile de s'y attarder. Nous passerons rapidement en revue les concepts à la base de cette technique et les avantages qui en découlent. L'étude de l'absorption infrarouge de NOF_3 gazeux sera un exemple montrant tout l'intérêt de ce mode de spectroscopie et la haute qualité du travail qu'il permet.

La spectroscopie par transformée de Fourier présente de nombreux avantages dont les deux principaux sont connus sous les appellations suivantes :

- "Avantage de Jacquinot" lié à l'aptitude des interferomètres à collecter une grande quantité d'énergie avec une grande résolution.

- "Avantage de Fellgett" lié à la collecte de l'ensemble de l'information contenue dans une large bande spectrale à chaque balayage.

De ces "avantages" découlent les caractéristiques principales de l'interférométrie :

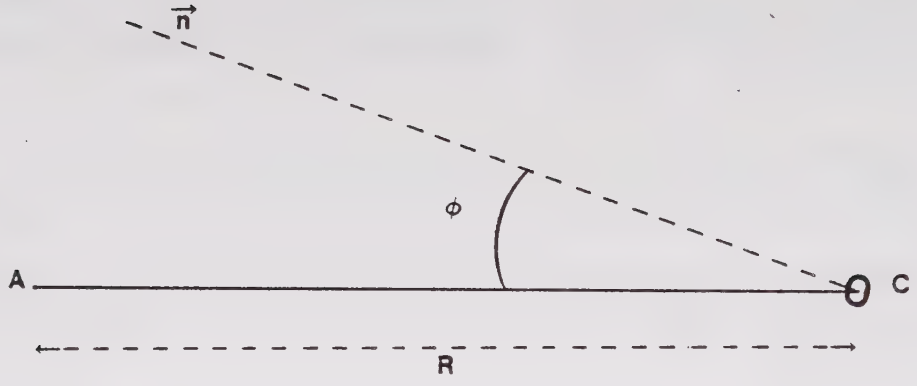
- grand pouvoir de résolution,
- grande précision de l'étalonnage en énergie,
- grande réjection du bruit,
- rapidité du balayage,
- large étendue spectrale analysée à chaque balayage.

En contrepartie l'emploi d'un calculateur numérique s'avère indispensable et accroît considérablement le coût de ces appareils.

a) Avantage de Jacquinot

Dans un système optique parfait la brillance de l'objet est égale à celle de la source.

Soit une source lumineuse ponctuelle A émettant un flux dF. Celui-ci est collecté, à une distance R, par un élément optique de surface $d\mathcal{A}$ dont la normale forme un angle ϕ avec l'axe reliant son centre C à la source.



Le flux traversant la surface est proportionnel à la brillance B de la source, à la projection de la surface sur un plan normal à l'axe AC et inversement proportionnel au carré de la distance R :

$$dF = \frac{B\,d\mathcal{A}}{R^2}\cos\phi \qquad \text{(III.B.1)}$$

Supposons maintenant que la source ne soit plus ponctuelle mais de surface dS dont la normale fait un angle θ avec l'axe AC, le flux devient alors :

$$dF = \frac{B.d\mathcal{A}.\cos\phi.dS.\cos\theta}{R^2} \qquad \text{(III.B.2)}$$

L'angle solide de l'élément optique sous-tendu par la source est :

$$d\Omega = \frac{\cos\theta.dS}{R^2} \qquad \text{(III.B.3)}$$

et si l'on appelle dA la surface projetée de l'élément optique :

$$dA = \cos\phi.d\mathcal{A} \qquad \text{(III.B.4)}$$

on arrive à une expression du flux de la source à travers l'élément optique définie par la relation :

$$dF = B.dA.d\Omega \qquad \text{(III.B.5)}$$

On définit alors l'étendue du système optique :

$$E = \frac{dF}{B} = dA.d\Omega \qquad \text{(III.B.6)}$$

Jacquinot a attiré l'attention sur le fait que la grandeur dAdΩ est constante pour un appareil de la source au détecteur. Si l'on considère que la puissance transmise par l'appareil est proportionnelle à l'étendue, on peut comparer l'étendue d'un interféromètre à celle d'un spectromètre à réseaux pour des sources de même brillance.

Pour un interféromètre de Michelson on définit :

$$\Omega_M = \frac{\pi d^2}{4}\,\frac{1}{F^2} \qquad \text{(III.B.7)}$$

où d est le diamètre de la source supposée circulaire et F la focale du miroir collecteur. Le pouvoir de résolution de l'interferomètre est donné par :

$$R_M = \frac{\sigma}{\delta\sigma} = \frac{8F^2}{d^2} \qquad \text{(III.B.8)}$$

de sorte que l'étendue peut s'exprimer par :

$$E_M = \frac{2\pi A_M}{R_M} \qquad \text{(III.B.9)}$$

De même pour un spectromètre à réseaux, on peut définir les quantités analogues :

$$\Omega_R = \frac{W\ell'}{F^2} \qquad \text{(III.B.10)}$$

où W est la largeur de fente, ℓ' est la longueur de la fente et F est la focale de la lentille collectrice. W peut être reliée au pouvoir de résolution par :

$$R_R = \frac{2F}{W} \operatorname{tg}\psi \qquad \text{(III.B.11)}$$

où ψ est l'angle de rotation des réseaux.

L'efficacité maximum des réseaux est obtenue pour une rotation voisine de l'angle de blaze. Typiquement, un angle de 30° est raisonnable de sorte que :

$$R_R \approx \frac{R}{W} \qquad \text{(III.B.12)}$$

On obtient alors :

$$E_R \approx \frac{\ell'}{F} \frac{A_R}{R_R} \qquad \text{(III.B.13)}$$

Il est possible alors de comparer deux types d'appareils ayant des systèmes optiques d'entrée de même surface ($A_R \neq A_M$) et de même focale, et pour des pouvoirs de résolution identiques ($R_M \neq R_R$)

$$\frac{E_M}{E_R} \approx 2\pi \frac{F}{\ell'} \qquad \text{(III.B.14)}$$

On ne connaît pas de spectromètre à réseaux pour lesquels le rapport F/ℓ soit inférieur à 30 de sorte qu'un interféromètre transmettra toujours au moins 200 fois plus de puissance qu'un spectromètre à réseaux, toutes autres performances étant semblables.

b) Avantage de Fellgett

Pour analyser une bande spectrale $\Delta\omega$ avec une résolution $\delta\omega$, le nombre d'éléments spectraux à balayer sera :

$$M = \frac{\Delta\omega}{\delta\omega} \qquad \text{(III.B.15)}$$

Dans un système dispersif chaque élément $\delta\omega$ ne peut être observé que pendant un temps T/M où T est le temps nécessaire à l'analyse des M éléments spectraux. De sorte que si l'on admet qu'il est aléatoire et indépendant du niveau du signal, le bruit est proportionnel à $(T/M)^{1/2}$ et le rapport signal sur bruit devient :

$$Q_R = \left(\frac{S}{B}\right)_R \propto \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \qquad \text{(III.B.16)}$$

Pour un interféromètre on observe tous les éléments spectraux en même temps et pendant toute la durée de l'enregistrement, de sorte que le signal est proportionnel à T et le bruit étant ici aussi supposé aléatoire et indépendant du niveau du signal, on obtient un rapport signal sur bruit :

$$Q_I = \left(\frac{S}{B}\right)_M \propto T^{1/2} \qquad \text{(III.B.17)}$$

Il est évident alors que l'interféromètre permet un gain fort appréciable au niveau du rapport signal sur bruit :

$$\frac{Q_M}{Q_R} = M^{1/2} \qquad \text{(III.B.18)}$$

Une valeur raisonnable de M est voisine de R_M (éq. III.B.8) d'où la valeur du rapport $Q_M/Q_R = 10^2$ à 10^3.

Cette relation est exacte pour l'infrarouge, pour le visible où les détecteurs sont plus performants, le bruit de photon intervient et conduit à une correction car ce bruit n'est plus indépendant du niveau du signal. A la limite le rapport Q_M/Q_R tend même vers l'unité. Dans ce cas l'avantage de Fellgett n'existe plus mais celui de Jacquinot persiste car ce dernier ne dépend pas de la nature du détecteur.

III.B.1.2. Montage expérimental

Les spectres infrarouges ont été enregistrés uniquement pour NOF_3. M. J. Lambard a, très aimablement, mis à notre disposition son spectromètre à transformée de Fourier DIGILAB FTS 20B. Nous avons vérifié son étalonnage à partir des transitions 1 ← 0 de CO [130]. Jusqu'à plus de 2000 cm^{-1} l'erreur n'a jamais dépassé 0,01 cm^{-1}. Les enregistrements ont été réalisés en double faisceau sous balayage d'azote liquide évaporé pour éliminer les perturbations liées aux impuretés (CO, CO_2, H_2O etc .). Nous avons enregistré tous les spectres avec des résolutions de 0,125 cm^{-1} ou de 0,2 cm^{-1} en 980 balayages sauf pour la raie ν_6 qui est particulièrement peu intense. Nous avons dû réduire la résolution à 0,25 cm^{-1} et accroître le nombre de balayages à 2048. Les interférogrammes ont été enregistrés avec un pas d'échantillonnage de 1,2656 µm puis accumulés dans des fichiers de 64 K octets avant le calcul de la transformée de Fourier.

L'étendue spectrale dont nous avions besoin, de 1900 cm^{-1} à 300 cm^{-1}, nous a obligé à utiliser deux types de séparatrices : une première en KBr pour les hautes fréquences $\bar{\nu} > 450$ cm^{-1} et une seconde en ICs pour les basses fréquences $\bar{\nu} < 450$ cm^{-1}. De même les fenêtres des cellules porte-échantillon ont été réalisées en AgCl pour les hautes fréquences et en polyéthylène pour les plus basses. Le choix de ce dernier composé peut ne pas apparaître judicieux puisque en-dessous de 350-300 cm^{-1} commence une bande d'absorption relativement intense, comparée à celle de l'échantillon. Il ne faut cependant pas oublier la nature particulière des composés que nous étudions qui présentent des caractères corrosifs prononcés. Le polyéthylène nous est apparu comme un compromis acceptable entre la transparence infrarouge, la tenue mécanique et l'inertie chimique face à l'échantillon. Qu'il s'agisse des fenêtres en AgCl ou en polyéthylène, elles ont été taillées légèrement en coin pour éviter les interférences parasites qu'auraient pu créer des faces parallèles.

Les remplissages de cellule ont été réalisés sur la rampe construite pour le remplissage du cryostat utilisé en diffusion Raman, la description en est donnée dans le paragraphe III.B.2.2..

Signalons simplement que la mesure des pressions inférieures à 100 torrs a été réalisée avec un manomètre électronique Barocel 1174 muni d'une cellule résistante aux composés fluorés. Cet appareil permet des mesures de pression à 0.3% près de 0.1 à 100 torrs. Les pressions comprises entre 100 torrs et 2 kg/cm^2 ont été mesurées avec un manomètre de type Bourdon permettant des mesures à 2% près. Pour les pressions supérieures des manomètres de type Bourdon indiquant la pression à mieux de 10% près ont été utilisés.

III.B.2. Raman

III.B.2.1. Le spectromètre Coderg T800

Tous les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre Coderg de type T800 (T pour triple monochromateur, 800 pour 800 mm de distance focale).

Cet appareil conçu et réalisé au début des années 70 était et reste inégalé par ses concurrents. Il allie une haute luminosité à une bonne résolution, la rejection des lumières parasites est très élevée et la distorsion très réduite. La qualité et la fiabilité de son montage mécanique ont permis de développer un dispositif informatisé de "Raman itératif". La figure III.B.1 montre un schéma simplifié du trajet optique.

Un objectif de 125 mm de focale et d'ouverture 1:2,2 collecte la lumière diffusée à 90° de la lumière excitatrice par l'échantillon. Le faisceau diffusé est focalisé sur la fente d'entrée de l'appareil. Une lunette permet à l'opérateur de régler l'optique d'entrée pour former l'image de diffusion sur la première fente. La lumière est renvoyée par un système de six miroirs concaves de 800 mm de focale sur trois réseaux de 1800 traits par mm. Les trois réseaux sont fixés et ajustés en position sur une même barre à faible torsion, ce qui réduit les risques de déréglage. A chaque réseau est associée une fente droite de 20 mm de long dont la commande électronique permet une ouverture continue de 0 à 2 mm. L'ouverture se fait symétriquement par rapport à l'axe optique de l'appareil.

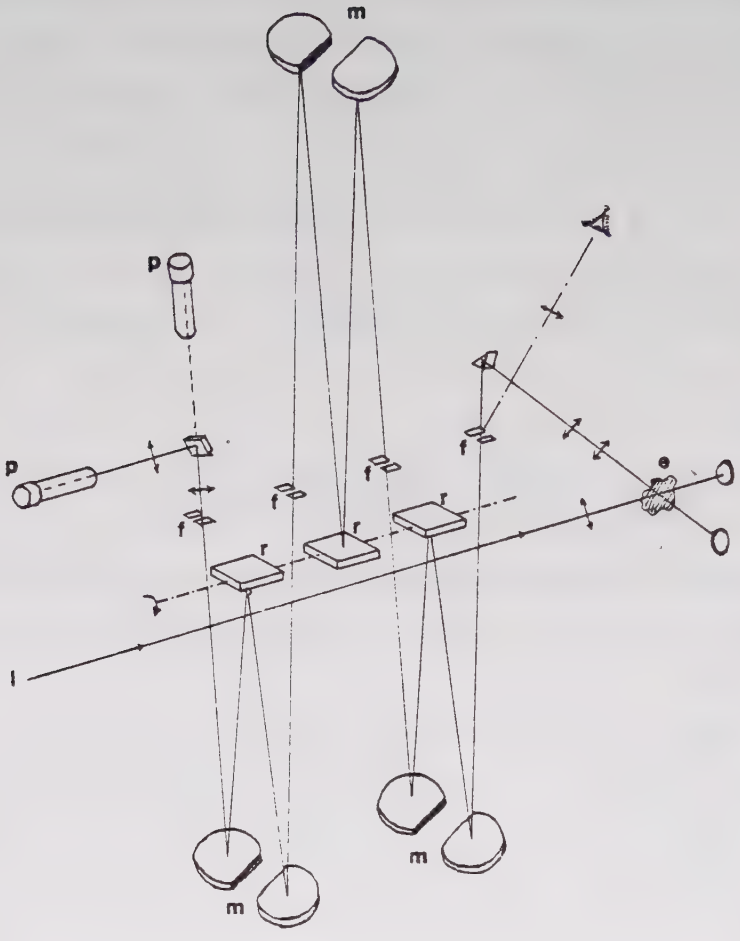


Fig. III.B.1 - Schéma optique du T800

e : échantillon
f : fentes
l : faisceau laser
m : miroirs
p : photomultiplicateurs
r : réseaux

Ceci présente l'énorme avantage par rapport à bien d'autres appareils de ne pas lier l'énergie des bandes à la résolution. De plus la fonction d'appareil reste un triangle isocèle et réduit ainsi la distorsion.

A la sortie du monochromateur la lumière est dirigée dans une boîte où un miroir mobile permet de sélectionner un des deux photomultiplicateurs. Le choix du photomultiplicateur (PM) est effectué en fonction du domaine d'énergie à explorer. Nous avons toujours utilisé le PM EMI 9558A dont la réponse s'étend loin dans le rouge.

La mesure du signal se fait soit par un amplificateur analogique soit par une détection par comptage de photons. Nous avons toujours utilisé cette deuxième méthode. Malgré qu'il faille se limiter à une tension d'alimentation prédéterminée, cette technique présente un gros avantage : lorsqu'on travaille sur de faibles signaux, il est possible de gagner jusqu'à un facteur 3 sur le rapport signal sur bruit puisqu'il est possible alors de discriminer les électrons arrivant sur l'anode en fonction de leur provenance, seuls ceux issus de la photocathode donneront un signal pris en compte par l'appareil. Nous avons réduit encore le bruit en refroidissant le PM par effet Peltier. Ceci a pour effet de réduire l'émission thermoionique de la photocathode. De plus Nakamura et al. [131] ont étudié l'influence de la tension d'alimentation d'un PM sur le niveau de bruit et le rapport signal/bruit. Leur conclusion est qu'il est préférable de travailler à une tension aussi basse que possible puisque le niveau du bruit croît plus vite que le gain avec la tension. Pour le type de PM utilisé la tension optimale se situant entre 900 et 1100 V nous nous sommes placés à 900 V, le compteur de photons étant réglé en conséquence.

L'étalonnage en fréquence de l'appareil a été réalisé à partir des raies d'émission d'une lampe au néon [132] jusqu'à plus de 2500 cm^{-1} de l'excitatrice. L'écart en énergie n'a jamais dépassé 0,5 cm^{-1}.

Dans la mesure du possible nous avons utilisé une largeur de fente telle que la résolution soit inférieure au cinquième de la largeur de la raie. Gilbert [2] a déterminé qu'alors l'erreur introduite sur la largeur de la raie ne dépasse pas 5%.

La source lumineuse a toujours été un laser à argon ionisé Spectra Physics de type 164 pouvant émettre plus de 2 W sur la raie à 5145 Å. La polarisation de la lumière est verticale. Les raies de plasma ont été éliminées par un monochromateur à trois prismes et une fente placés sur le faisceau. Cet appareil a une transmission de l'ordre de 70% ce qui est bien plus favorable que les 40 à 50% des filtres interférentiels. De plus il permet, par rotation des prismes, de s'accorder sur n'importe quelle excitatrice dans le domaine visible.

Cette source nous a aussi servi pour vérifier la fonction d'appareil du spectromètre. Nous avons observé le profil de la raie Rayleigh. Quelle que soit l'ouverture des fentes la raie reste parfaitement symétrique et sans écrêtage, ce qui prouve un parfait alignement optique de l'appareil. Par contre, nous avons observé une largeur instrumentale qui ne correspond pas aux données du constructeur pour les faibles ouvertures de fente. Quand la résolution dépasse le cm^{-1}, l'évolution de la largeur de la Rayleigh est linéaire avec l'ouverture des fentes. En-dessous du cm^{-1}, la résolution devient supérieure à sa valeur théorique et s'en écarte d'autant plus que les fentes sont fermées. La meilleure résolution que nous ayons pu obtenir est 0,5 cm^{-1} (valeur théorique limite : 0,3 cm^{-1}).

L'explication de ce phénomène semble assez simple : le laser que nous utilisons a un profil de gain qui lui définit une largeur spectrale (enveloppe des modes axiaux) de l'ordre de 7 à 10 GHz ce qui correspond à 0,2 ou 0,3 cm^{-1}. La fonction d'appareil observée au spectromètre n'est plus celle de ce dernier, mais sa convolution avec la largeur spectrale du laser. Il s'en suit un élargissement de la fonction d'appareil. Ce phénomène ne nous a pas trop gêné et l'emploi d'un étalon intra-cavité pour réduire la largeur de l'émission du laser n'a pas été nécessaire.

III.B.2.2. Le cryostat et la rampe de remplissage

a) Le cryostat

La figure III.B.2 présente le principe de cet appareil. Un volume de gaz est emprisonné dans une chambre où se trouve l'échantillon. La régulation thermique de l'échantillon se fait par le gaz et les parois de la chambre. Une semelle thermostatée refroidie à l'azote liquide ou à l'hélium liquide régule la température. Deux sondes, une en platine (30 K < T < 330 K) l'autre en carbone (T < 30 K) permettent la fixation de la consigne en température. Souhaitant étudier nos produits dans la totalité de leur phase liquide, nous avons construit une cellule porte échantillon adaptable à cet appareil (Fig. III.B.3). Son originalité tient en cinq points :

- résistance mécanique élevée (P limite > 200 bars),
- volume très réduit (V < 1 cm^3),
- ouverture optique maximale ne diaphragmant pas le spectromètre,
- fenêtres facilement interchangeables,
- grande inertie chimique face aux échantillons.

Les deux premiers points sont aisément réalisables et ne sont liés qu'à des problèmes de conception et d'usinage. L'inertie chimique a été résolue par l'emploi de Monel, inox riche en nickel qui résiste assez bien au fluor et à HF.

L'ouverture optique et l'interchangeabilité des fenêtres ont été résolues par un montage inspiré de celui de Marsault [133]. Les fenêtres sont emprisonnées dans une jupe en acier inoxydable de longueur légèrement plus courte que la fenêtre ($\Delta\ell$ ~ 0,1 mm). Des joints en téflon de 7/100 mm d'épaisseur assurent une bonne étanchéité. L'ensemble est serré dans la masse de la cellule par un écrou en bronze. Les dilatations différentielles des différents matériaux sont rattrapées par une rondelle belleville. Ce montage s'est avéré très efficace. Le taux de fuite est négligeable de 77 K à 300 K lorsqu'on remplit la cellule sous 160 atm d'azote à la température ambiante. Le choix des fenêtres du cryostat a été plus délicat. Les exigences sont difficilement compatibles :

- inertie chimique face à HF,
- résistance mécanique élevée,
- pas ou peu de dépolarisation.

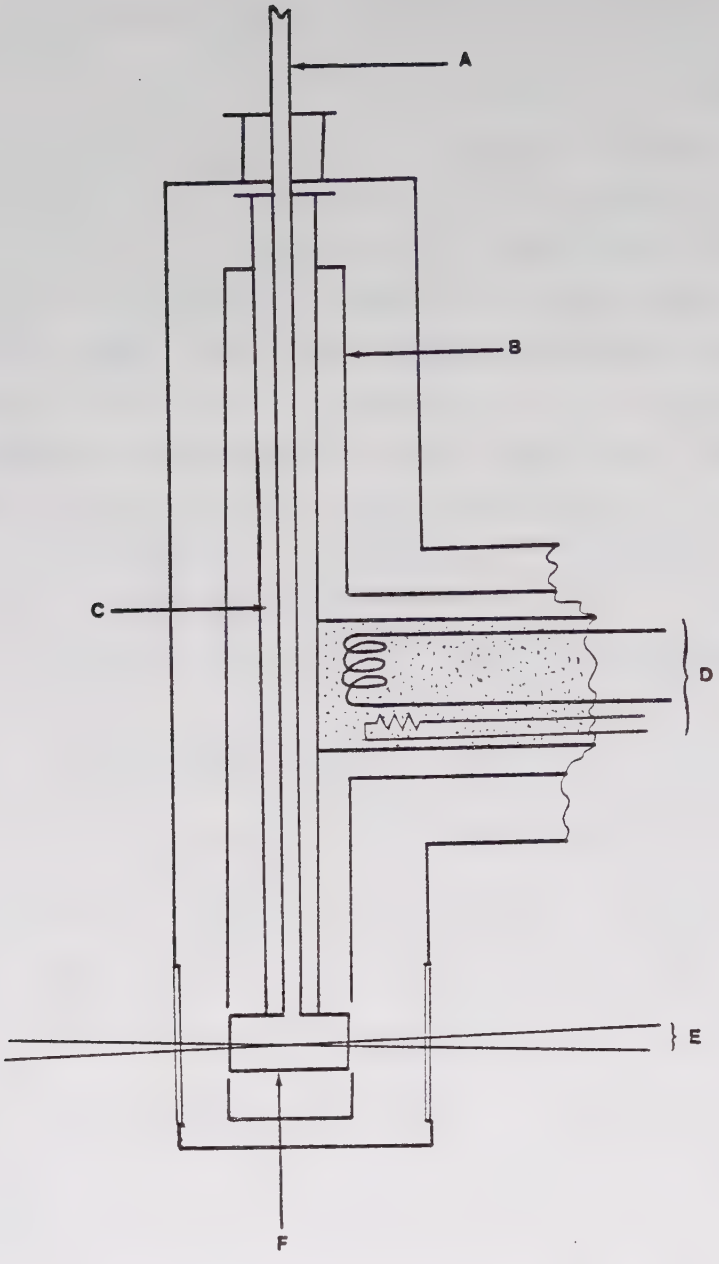


Fig. III.B.2 - Schéma de principe du cryostat

A : canalisation de remplissage

B : écran thermique

C : volume de gaz caloporteur

D : régulateur thermique

E : faisceau laser

F : cellule décrite dans la figure III.B.3

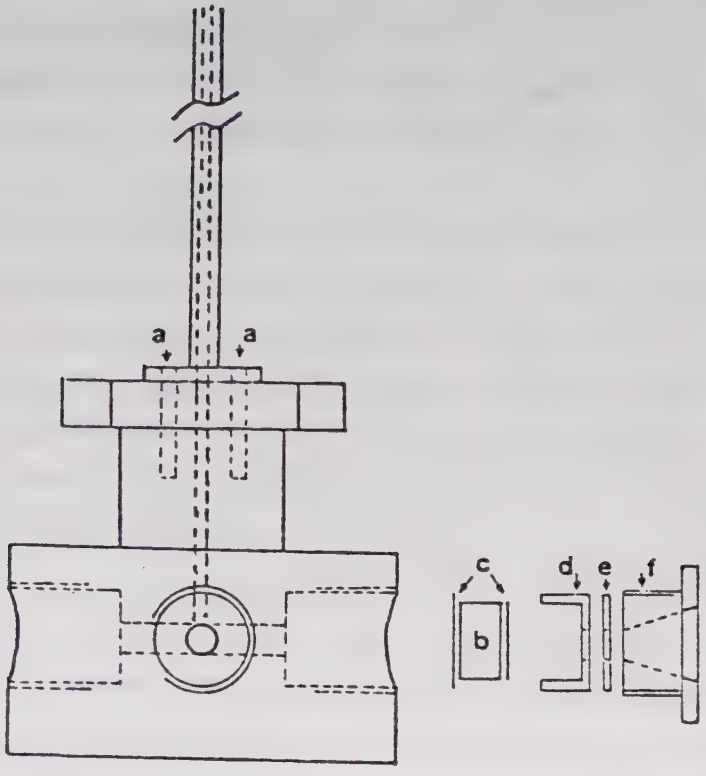


Fig. III.B.3 - Cellule haute pression

a : puits pour les sondes de température

b : fenêtres en pyrex e = 5 mm ; ϕ = 10 mm

c : joints en téflon (e = 0,07 mm)

d : jupe en inox

e : rondelle Belleville

f : écrou en bronze

Nous n'avons pas trouvé de matériau susceptible de remplir simultanément toutes ces conditions : les fenêtres en quartz ont une tenue chimique et mécanique suffisante mais il est très difficile et très onéreux d'obtenir des tailles n'induisant pas de dépolarisation. M. Lucas de l'Université de Rennes nous avait fort aimablement fourni des fenêtres dans un verre amorphe de sa composition dont la résistance à HF était remarquable. Malheureusement ce composé ne présentait pas les qualités mécaniques souhaitées.

Nous avons donc opté pour le pyrex optique malgré sa faible résistance à HF. Les fenêtres ont été usinées à un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 5 mm. Un parallélisme des faces, meilleur que la minute d'angle, a été exigé. La résistance mécanique s'est avérée largement suffisante. Lorsqu'une fenêtre était brisée au montage la jupe en acier qui l'entoure permettait un vide limite de 5.10^{-4} torrs et une pression limite sans fuite décelable de 60 atm. Ceci a été une garantie de sécurité évitant au composé contenu dans la cellule de se répandre accidentellement dans la salle.

Pour ce qui est de la dépolarisation, il ne nous a pas été possible de l'éviter complètement pour deux raisons :

1) les fenêtres étant de petites dimensions, ses limites induisent des contraintes dans le verre qui n'est plus rigoureusement isotrope ;

2) lors du serrage nous ajoutons des contraintes ce qui n'arrange rien.

Toutefois une dépolarisation de quelques pour-cent n'a jamais été dépassée. Le défaut de parallélisme des fenêtres peut expliquer partiellement les "fuites" de polarisation observées dans certaines raies fortement polarisées.

Le problème de l'inertie chimique face à HF a été résolu par son élimination rigoureuse. L'origine de HF est généralement une hydrolyse du composé étudié au contact des traces d'eau adsorbées sur les parois. Deux mesures ont été prises pour résoudre ce problème :

1) Nous avons construit une rampe de remplissage associée à un bâti de pompage à grand débit capable de vide limite très poussé. Cet appareil sera décrit dans le paragraphe suivant.

2) Le cryostat et l'ensemble de l'appareillage de remplissage ont subi une passivation avant chaque remplissage. Une centaine de torrs de ClF_3 était introduite dans l'appareil, puis éliminée par pompage. ClF_3 est très réactif envers l'eau. On peut raisonnablement penser que l'eau ne réagissant pas avec ClF_3 est si fortement liée aux parois qu'elle ne réagira pas avec les autres produits fluorés. Le séjour très court de ClF_3 dans le cryostat (< 10 mn) ne permet pas une attaque sensible des fenêtres de pyrex.

b) La rampe de remplissage et les accessoires

La manipulation des composés que nous avons étudiés ne peut se faire sans certaines précautions : leur très haute toxicité interdit toute inhalation même de très faibles quantités. De plus leur caractère corrosif très prononcé met à rude épreuve les récipients et les canalisations de transfert.

Nous avons construit une rampe de remplissage en deux parties (Fig. III.B.4) : la première sert à manipuler les gaz sous des pressions basses (de quelques torrs à deux kg/cm^2 environ), la deuxième permet d'élever la pression et de condenser les gaz jusqu'au point critique. Cette deuxième partie du bâti permet des pressions de l'ordre du kilobar. La première partie, que nous appellerons B.P., met en jeu des volumes qui ne dépassent guère le litre alors que la deuxième partie H.P. a un volume total de l'ordre d'une quinzaine de cm^3.

La partie B.P. est réalisée en Monel, un compromis acceptable a été trouvé entre le diamètre des canalisations, nécessaire pour un pompage efficace, et un volume raisonnable, réduisant les quantités de produit nécessaires à chaque remplissage. De nombreux points de raccordement sont disponibles pour diverses manipulations (cette rampe a servi aussi aux remplissages des cellules infrarouges et a bien d'autres travaux qui sortent du cadre de ce mémoire).

Les canalisations et les vannes de la partie H.P. sont réalisées avec les produits Mecabar de chez Prolabo. Elles résistent à des pressions de l'ordre du kilobar. Cette partie permet de piéger le composé ou le mélange à étudier dans la bombe à gaz puis de transférer la quantité nécessaire dans la cellule du cryostat. Des manomètres de type Bourdon donnent une estimation de la pression dans la bombe à gaz

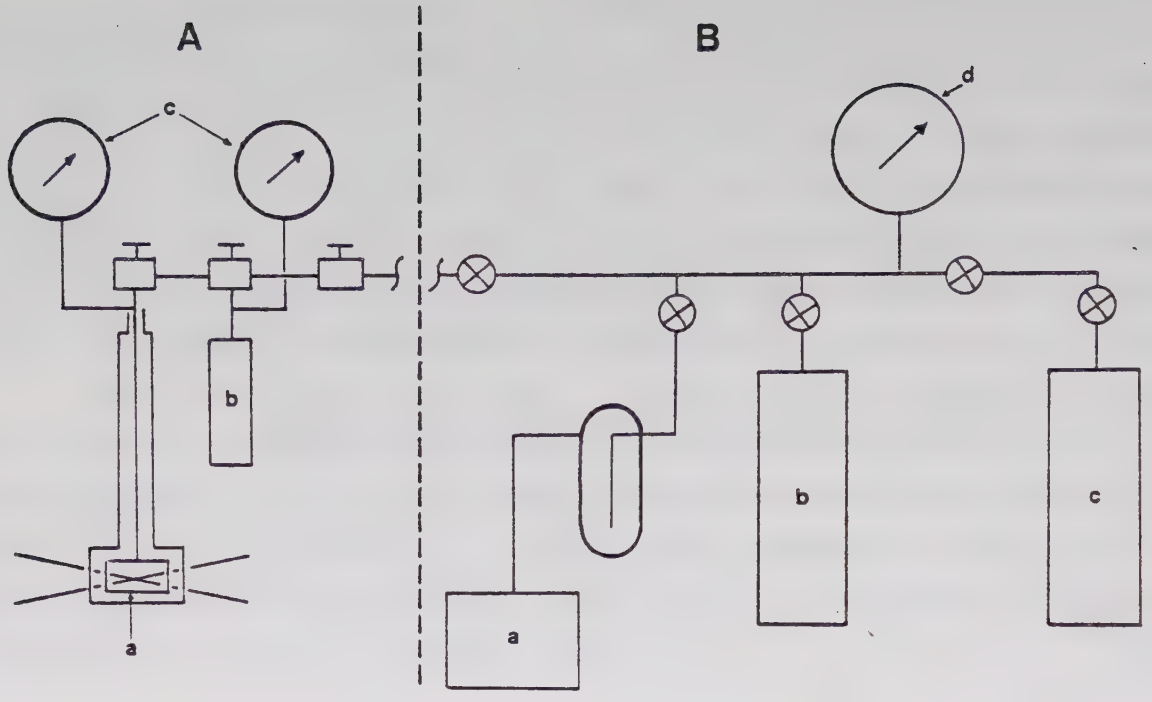


Figure III.B.4

A - Rampe haute pression

a : cellule décrite fig. III.B.3
b : bombe à gaz
c : manomètres

A - Rampe basse pression

a : bâti de pompage à grand débit
b et c : récipient solvant et soluté
d : manomètre de précision

et dans la cellule. Leur rôle n'est pas de mesurer la pression avec précision mais juste de contrôler le bon déroulement des opérations de remplissage. Afin de réduire le volume de cette partie, elle est rendue solidaire du cryostat.

L'ensemble de ces deux bâtis peut être mis sous pompage secondaire grâce à un banc à haut débit (170 l/mn à 10^{-5} torr). Le vide limite accessible sur le volume maximum de l'installation est de 5.10^{-7} torr. L'obtention d'un vide aussi poussé passe par une propreté rigoureuse du bâti qui doit être maintenu sous pompage 24 h sur 24. Une baie de contrôle a été construite pour assurer les fonctions de sécurité en cas d'anomalie : isolation automatique de certaines parties des rampes, redémarrage automatique du pompage primaire en cas de coupure etc .. Cette baie regroupe aussi le régulateur thermique du cryostat. Il s'agit d'un régulateur de type RCP 4300 de l'Air Liquide permettant de fixer les consignes à 0,05 K près, la stabilité sur 24 h est meilleure que 0,1 K. Un thermomètre digital CP 4300 de l'Air Liquide permet de connaître la température au niveau de la tête porte-échantillon. Ces deux appareils ont été étalonnés avec leurs sondes de l'hélium liquide à l'ambiante. L'erreur sur la mesure n'a jamais dépassé 0,5 K.

Enfin nous mentionnerons la hotte en plexiglas que nous avons construite autour de la platine du spectromètre. Cette hotte, maintenue sous une forte ventilation vers l'extérieur, permet en cas de rupture du circuit haute pression d'éliminer les gaz toxiques hors de la salle de manipulation avant qu'ils puissent entrer en contact avec l'expérimentateur.

III.C. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

III.C.1. NOF_3

III.C.1.1. Etude infrarouge de NOF_3 gazeux [134]

Nous nous sommes intéressés : i) aux positions des transitions rotationnelles dans des bandes parallèles ; ii) aux profils des raies dégénérées présentant un couplage de Coriolis ; iii) et enfin aux intensités infrarouges des raies les plus intenses.

III.C.1.1.1. Analyse des transitions rotationnelles dans les bandes ν_1 et ν_2

D'une façon générale l'énergie d'un niveau vibronique dans une raie non perturbée par un couplage de Coriolis peut se mettre sous la forme [36] :

$$F_v(J,K) = \nu_{ov} + B_v J(J+1) + (A_v - B_v)K^2 - D_{v,J}J^2(J+1)^2 - D_{v,J,K}K^2J(J+1) - D_{v,K}K^4 \qquad \text{(III.C.1)}$$

Cette expression est valable pour la $K^{ième}$ composante du niveau de rotation J pour une molécule toupie symétrique dans un état vibrationnel v.

Les règles de sélection sont alors définies par :

$$\Delta K = 0 \quad \text{et} \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{si} \quad K \neq 0$$

et

$$\Delta K = 0 \quad \text{et} \quad \Delta J = \pm 1 \quad \text{si} \quad K = 0$$

Les énergies des transitions dans les branches P et R sont données par :

$$P(J) = F_{v+1}(J-1,K) - F_v(J,K) \qquad \text{(III.C.2)}$$

$$R(J) = F_{v+1}(J+1,K) - F_v(J,K) \qquad \text{(III.C.3)}$$

Soit :

$$P(J) = \nu_{v,v+1} + J\{B_{v+1}(J-1) - B_v(J+1)\} - J^2\{D_{v+1,J}(J-1)^2 - D_{v,J}(J+1)^2\}$$
$$- K^2J\{D_{v+1,J,K}(J-1) - D_{v,J,K}(J+1)\} - K^2\{(A_{v+1}-A_v) - (B_{v+1}-B_v)\}$$
$$- (D_{v+1,K} - D_{v,K})K^4 \qquad \text{(III.C.4)}$$

$$R(J) = \nu_{v,v+1} + (J+1)\{B_{v+1}(J+2) - B_vJ\} - (J+1)^2\{D_{v+1,J}(J+2)^2 - D_{v,J}J^2\}$$
$$- K^2(J+1)\{D_{v+1,J,K}(J+2) - D_{v,J,K}J\} - K^2\{(A_{v+1}-A_v) - (B_{v+1}-B_v)\}$$
$$- \{D_{v+1,K} - D_{v,K}\}K^4 \qquad \text{(III.C.5)}$$

D'une façon très classique on va tirer de ces relations des différences ne faisant intervenir que les constantes des niveaux excité et fondamental :

$$R(J-1) - P(J+1) = 4\{B_v - K^2D_{v,J,K} - 2D_{v,J}\}(J+1/2) - 4D_{v,J}(2J+1)J(J+1) \qquad \text{(III.C.6)}$$

$$R(J) - P(J) = 4\{B_{v+1} - K^2K_{v+1,J,K} - 2D_{v+1,J}\}(J+1/2) - 4D_{v+1,J}(2J+1)J(J+1) \qquad \text{(III.C.7)}$$

Nous avons pu enregistrer les raies ν_1 et ν_2 avec 26 torrs de NOF_3 dans une cellule de 3 mm de trajet optique et avec une résolution de 0,200 cm^{-1} tout en conservant un rapport signal/bruit important. Les spectres résultant de 980 balayages sont montrés dans les figures III.C.1 et III.C.2. Un tracé plus étendu a permis un pointage très rigoureux des sommets des transitions rotationnelles. Les transitions dans les branches R des raies ν_1 et ν_2 ont été attribuées de J = 6 à 62 et de J = 7 à 76 respectivement. De même pour les branches P l'attribution a porté sur les transitions J = 8 à 64 pour ν_1 et J = 10 à 68 pour ν_2. L'attribution dans les branches P comprend un nombre plus réduit de transitions car des bandes chaudes compliquent le spectre pour les J petits et grands. Nous n'avons con-

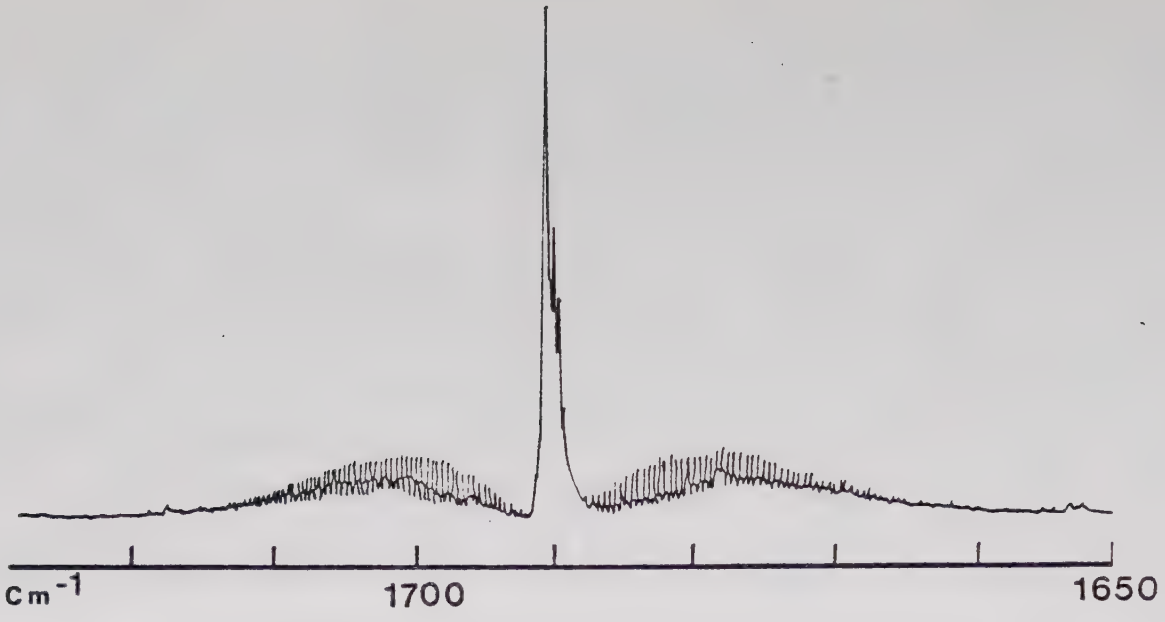


Fig. III.C.1 - Spectre infrarouge de la raie ν_1 de NOF_3 gazeux (résolution = 0,2 cm^{-1}).

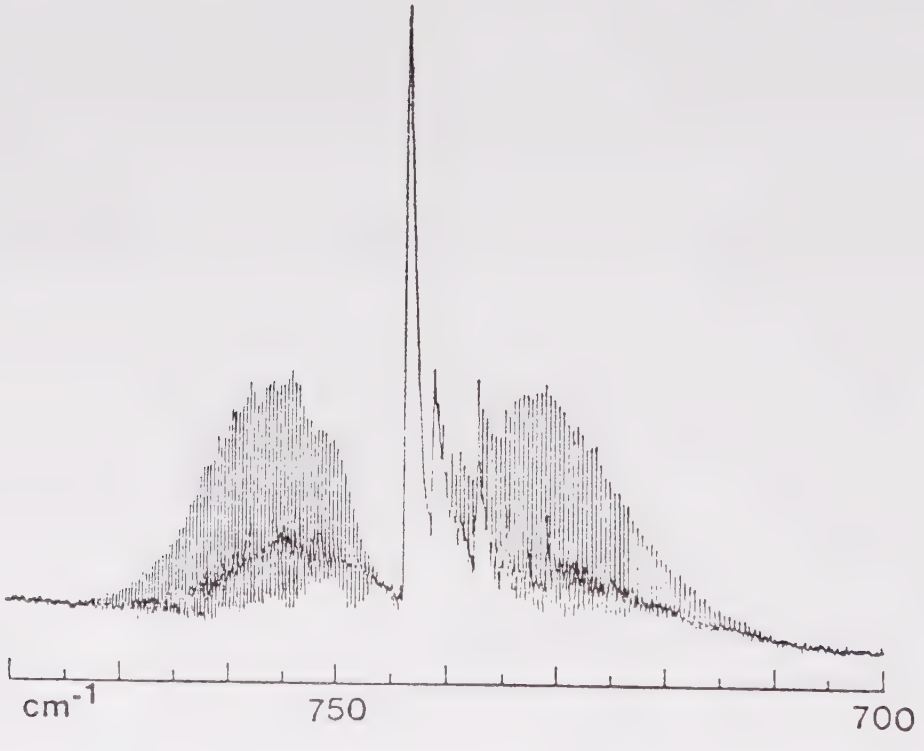


Fig. III.C.2 - Spectre infrarouge de la raie ν_2 de NOF_3 gazeux (résolution = 0,2 cm^{-1}).

servé pour les attributions que les transitions pour lesquelles les erreurs de pointage sur le spectre restaient inférieures à la précision en énergie de l'étalonnage. De sorte que pour toutes les valeurs ainsi pointées, l'erreur est constante et égale à $\pm 0{,}005\ cm^{-1}$.

Le choix dans l'attribution des rangs en J aux différentes raies rotationnelles a été dicté par deux critères :

a) lors d'un ajustement des différences R(J)-P(J') à une fonction linéaire en J : aJ + b, le rapport a/b doit théoriquement être de 2. Pratiquement on note que ce rapport est très sensible à l'attribution des J. Seule une combinaison des attributions permet d'obtenir une valeur proche de 2, toutes les autres conduisent à des valeurs très fantaisistes (de -2,5 à +16 !!) ;

b) le coefficient B_o du niveau fondamental peut être déterminé par les deux raies ν_1 et ν_2, or ici encore seule une combinaison dans chacune des bandes permet d'obtenir des valeurs de B_o très proches. Il se trouve de plus que cette combinaison correspond pour chaque bande à celle donnant le rapport a/b le plus proche de 2.

Les attributions ainsi déterminées sont présentées dans les tableaux III.4 et III.5. Dans une première approche, nous avons simplifié les expressions (III.C.6) et (III.6.7) en posant :

$$R(J-1) - P(J+1) = 4B_o(J+1/2) \qquad \text{(III.C.8)}$$

$$R(J) - P(J) = 4B_1(J+1/2) \qquad \text{(III.C.9)}$$

Les droites obtenues sont montrées en figures III.C.3 et III.C.4, pour la raie ν_1 (la même qualité d'alignement est obtenue pour ν_2).

La comparaison entre les expressions (III.C.6) (resp. (III.C.7)) et (III.C.8) (resp. (III.C.9)) montre que pour les faibles J l'approximation linéaire semble raisonnable :

1) Les coefficients D sont typiquement plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que les coefficients B [36].

2) La valeur de K ne pouvant dépasser J, le terme $K^2D_{v,J,K}$ reste négligeable comparé à B_v.

J	R(J)	P(J)	J	R(J)	P(J)
6	1693,43		35	1704,18	1677,05
7	1693,81		36	1704,53	1676,64
8	1694,20	1687,72	37	1704,90	1676,23
9	1694,58	1687,34	38	1705,26	1675,83
			39	1705,62	1675,43
10	1694,96	1686,95			
11	1695,35	1686,56	40	1705,98	1675,03
12	1695,73	1686,18	41	1706,34	1674,61
13	1696,10	1685,79	42	1706,69	1674,21
14	1696,48	1685,40	43	1707,04	1673,80
15	1696,86	1684,99	44	1707,39	1673,39
16	1697,24	1684,60	45	1707,74	1672,97
17	1697,61	1684,21	46	1708,10	1672,57
18	1698,00	1683,82	47	1708,46	1672,17
19	1698,37	1683,43	48	1708,82	1671,75
			49	1709,15	1671,34
20	1698,74	1683,03			
21	1699,11	1682,64	50	1709,48	1670,92
22	1699,47	1682,25	51	1709,83	1670,50
23	1699,85	1681,85	52	1710,18	1670,08
24	1700,20	1681,46	53	1710,53	1669,68
25	1700,55	1681,06	54	1710,87	1669,27
26	1700,92	1680,67	55	1711,19	1668,84
27	1701,29	1680,28	56	1711,53	1668,43
28	1701,65	1679,87	57	1711,90	1668,01
29	1702,01	1679,46	58	1712,25	1667,60
			59	1712,59	1667,20
30	1702,38	1679,06			
31	1702,74	1678,66	60	1712,90	1666,79
32	1703,10	1678,25	61	1713,25	1666,35
33	1703,47	1677,86	62	1713,61	1665,92
34	1703,83	1677,46	63		1665,52
			64		1665,11

Tableau III.4 - Attribution et position des raies rotationnelles dans la bande ν_1 de NOF_3.

J	R(J)	P(J)	J	R(J)	P(J)
7	746,85		42	759,21	726,75
8	747,22		43	759,54	726,325
9	747,60		44	759,88	725,90
			45	760,21	725,47
10	747,96	739,89	46	760,54	725,04
11	748,31	739,50	47	760,86	724,60
12	748,69	739,10	48	761,19	724,17
13	749,04	738,71	49	761,51	723,74
14	749,40	738,31			
15	749,77	737,90	50	761,84	723,31
16	750,12	737,51	51	762,16	722,88
17	750,47	737,10	52	762,50	722,44
18	750,83	736,71	53	762,82	722,00
19	751,19	736,30	54	763,14	721,56
			55	763,46	721,12
20	751,55	735,89	56	763,78	720,68
21	751,92	735,48	57	764,09	720,24
22	752,28	735,08	58	764,42	719,79
23	752,64	734,67	59	764,73	719,34
24	752,99	734,27			
25	753,34	733,86	60	765,05	718,89
26	753,69	733,45	61	765,37	718,45
27	754,04	733,04	62	765,67	718,00
28	754,39	732,62	63	765,98	717,57
29	754,74	732,22	64	766,30	717,11
			65	766,60	716,67
30	755,13	731,80	66	766,92	716,23
31	755,47	731,39	67	767,21	715,78
32	755,80	730,97	68	767,52	715,33
33	756,14	730,56	69	767,82	
34	756,49	739,15			
35	756,84	729,72	70	768,11	
36	757,19	729,30	71	768,42	
37	757,52	728,88	72	768,73	
38	757,87	728,45	73	769,02	
39	758,20	728,03	74	769,33	
			75	769,61	
40	758,54	727,61	76	769,92	
41	758,88	727,18			

Tableau III.5 - Attribution et position des raies rotationnelles dans la bande ν_2 de NOF_3.

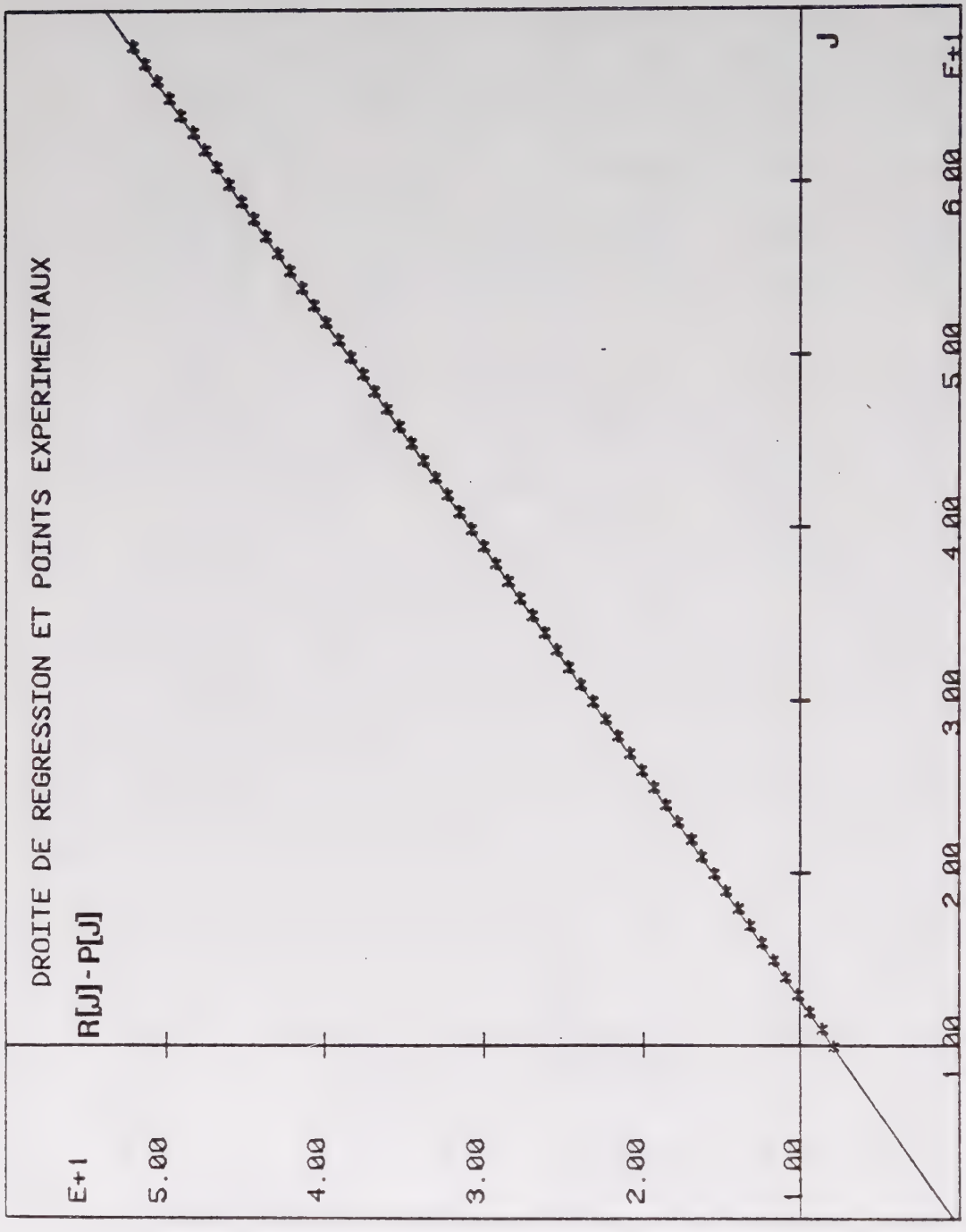


Fig. III.C.3 - Régression R(J) - P(J) = AJ + B pour la raie ν_1 de NOF_3

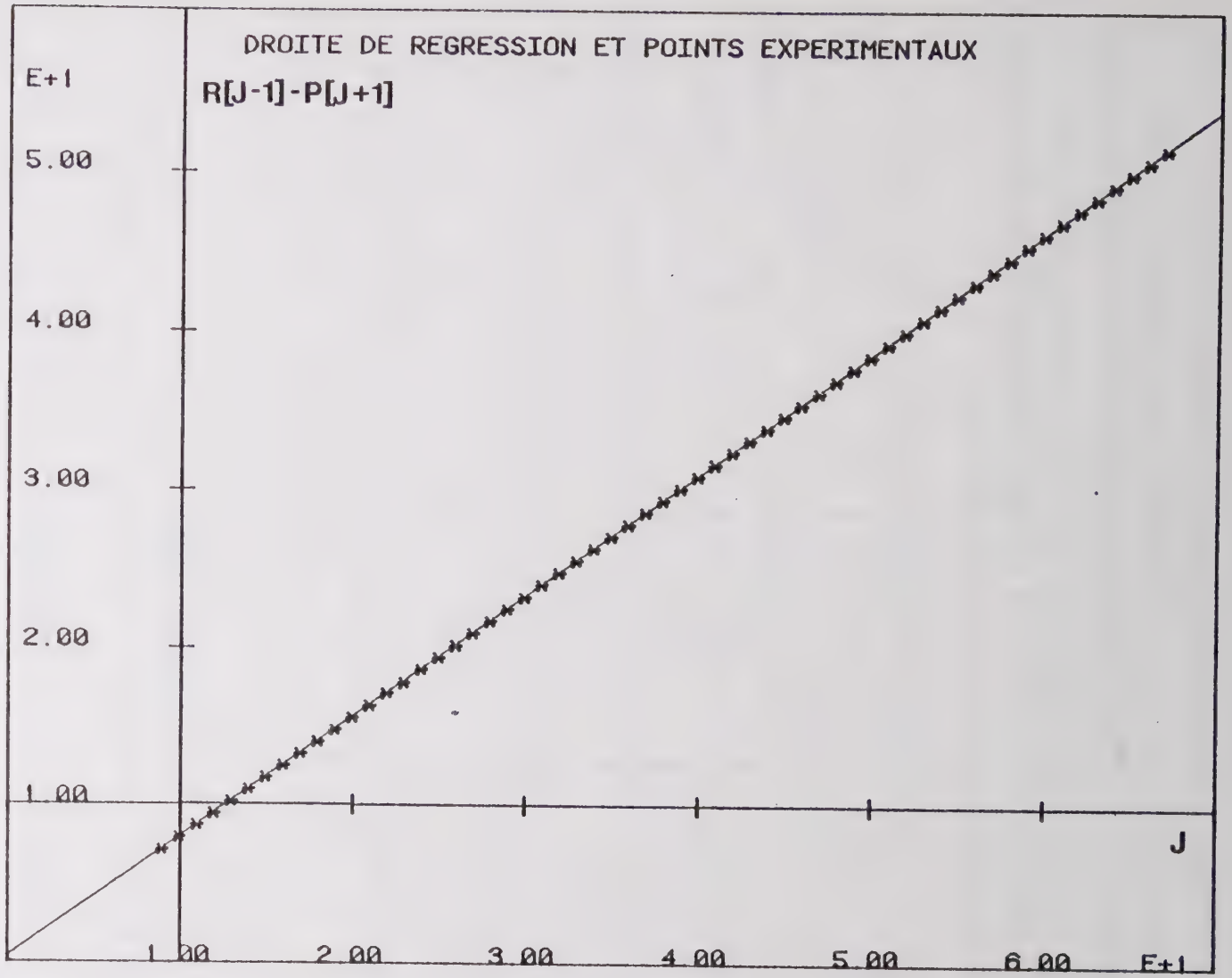


Fig. III.C.4 - Régression linéaire R(J-1) - P(J+1) = A'J + B' pour la raie ν_1 de NOF_3

Par contre le comportement à hauts J est remarquable. On s'attendrait, en effet, à voir la courbe s'infléchir vers le bas sous l'effet de la contribution des termes $-8D_{vj}J^3 - 12D_{vj}J^2$ ... Or il n'en est rien ; l'ajustement ne présente pas ce phénomène, il semble donc que les termes D soient tout à fait négligeables.

Le tableau III.6 résume les résultats obtenus par cette première méthode. On note que les rapports a/b pour les quatre ajustements (III.C.8) et (III.C.9) sur ν_1 et ν_2 n'ont pas la valeur 2 prévue. Ce défaut nous a conduit à un dépouillement plus élaboré sur les attributions déterminées par cette méthode.

	$R(J-1) - P(J+1) = 4B_o(J+1/2) = aJ + b$		$R(J) - P(J) = 4B_1(J+1/2) = aJ + b$	
	ν_1	ν_2	ν_1	ν_2
a	0,764041	0,763916	0,762633	0,761810
b	0,420833	0,443633	0,428555	0,438306
a/b	1,816	1,722	1,780	1,738
B_o cm^{-1}	0,191010	0,190979		
B_1 cm^{-1}			0,190658	0,190452

Tableau III.6

Coefficients rotationnels de NOF_3 - Première méthode.

Nous avons cherché à déterminer les coefficients ν_o, B et D par ajustement d'un spectre calculé au spectre expérimental [135]. D'une façon générale l'énergie d'une raie rotationnelle peut s'écrire :

$$P_j = \sum_{i=1}^{N} y_i F_{ij} \qquad \text{(III.C.10)}$$

et

$$R_j = \sum_{i=1}^{N} y_i G_{ij} \qquad \text{(III.C.11)}$$

où les y_i sont les coefficients recherchés.

Si $P_{\emptyset j}$ et $R_{\emptyset j}$ sont les positions expérimentales des raies on peut définir une fonction :

$$\varepsilon = \sum_j \{[P_j - P_{\emptyset j}]^2 / D_{P_J}^2 + [R_j - R_{\emptyset j}]^2 / D_{R_J}^2\} \qquad \text{(III.C.12)}$$

où les D_{P_J} et D_{R_J} sont les erreurs sur les pointages des raies expérimentales, ceci permet d'introduire une pondération d'autant plus importante que la raie est pointée avec plus de précision.

Le but est de trouver les y_i qui minimisent cette fonction, on calcule donc :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial y_i} = 2 \sum_j \left[\frac{(P_j - P_{\emptyset j})}{D_{P_j}^2} \frac{\partial P_j}{\partial y_i} + \frac{(R_j - R_{\emptyset j})}{D_{R_j}^2} \frac{\partial R_j}{\partial y_i} \right] \qquad \text{(III.C.13)}$$

L'expression (III.C.12) passe par un minimum quand (III.C.13) s'annule. En introduisant les dérivées des relations (III.C.10) et (III.C.11) on obtient l'équation :

$$\sum_k y_k * \sum_j \left\{ \frac{F_{ij} F_{kj}}{D_{P_j}^2} + \frac{G_{ij} G_{kj}}{D_{R_j}^2} \right\} = \sum_j \left\{ \frac{P_{\emptyset j} F_{ij}}{D_{P_j}^2} + \frac{R_{\emptyset j} G_{ij}}{D_{R_j}^2} \right\} \qquad \text{(III.C.14)}$$

Ce qui revient à calculer les solutions du système de N équations à N inconnues suivant :

$$\sum_k y_k A_{k,i} = B_i \qquad \text{(III.C.15)}$$

Un programme nous permet de calculer les éléments des matrices F_{ij}, et G_{ij}, qui ne dépendent que des combinaisons des J, J+1, etc. et de leurs puissances, puis les matrices A et B. Le vecteur solution y nous est donné par un programme de résolution de système de n équations à n inconnues.

Le tableau III.7 donne l'ensemble des coefficients déterminés par cette méthode.

	ν_1 (cm^{-1})	B_o (cm^{-1})	B_1 (cm^{-1})	D_o (cm^{-1})	D_1 (cm^{-1})
ν_1	1690,81 ± 0,01	0,19164 ±0,00005	0,19134 ±0,00005	$7,97.10^{-8}$ $\pm 0,5.10^{-8}$	$8,53.10^{-8}$ $\pm 0,5.10^{-8}$
ν_2	743,77 ± 0,01	0,19166 ±0,00005	0,19111 ±0,00005	$6,25.10^{-8}$ $\pm 0,5.10^{-8}$	$6,15.10^{-8}$ $\pm 0,5.10^{-8}$

Tableau III.7

Coefficients rotationnels de NOF_3 - Deuxième méthode.

Alors que la première méthode nous donnait des coefficients B_o déterminés sur les deux raies ν_1 et ν_2 très proches l'une de l'autre (0,19100 cm^{-1}), cette méthode conduit à deux valeurs de B_o tout aussi proches (0,19166 et 0,19164) mais en bien meilleur accord avec la valeur micro-onde : 0,191667 + 0,000002 cm^{-1} [85].

Le calcul d'erreur mérite quelque attention. Deux termes interviennent en effet, dans l'erreur commise sur la détermination des coefficients : i) une erreur de dispersion liée à la mesure et ii) une erreur systématique liée à l'étalonnage de l'appareil.

a) La première source d'erreur regroupe en fait tout ce qui n'est pas systématique tel que :

- défaut de linéarité du traceur,
- défaut de précision dans le calcul de la transformée de Fourier,
- erreur de pointage des raies sur les enregistrements.

De toute évidence l'erreur qui prédomine est la troisième, les deux premières causes étant tout à fait négligeables.

Pour ce calcul, on part des dérivées des expressions (III.C.10) et (III.C.11) et un raisonnement tout à fait analogue au précédent conduit à l'expression :

$$\sum_{k=1}^{N} y_k A'_{ki} = B'_i \qquad \text{(III.C.16)}$$

avec :

$$A'_{ki} = \sum_j \frac{F_{k,j} F_{i,j}}{D_{P_j}^2} + \frac{G_{kj} G_{ij}}{D_{R_j}^2} \qquad \text{(III.C.17)}$$

$$B'_i = \sum_j \frac{\overline{\Delta P}\, F_{i,j}}{D_{P_j}^2} + \frac{\overline{\Delta R}\, G_{ij}}{D_{R_j}^2} \qquad \text{(III.C.18)}$$

Les matrices A_{ki} et A'_{ki} sont identiques, seule B'_i diffère légèrement de B_i. Le traitement de ce système d'équations se fait de la même façon que précédemment et conduit à des erreurs de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-15} cm^{-1} suivant les coefficients. Ce schéma de calcul introduit donc des erreurs parfaitement négligeables.

b) La deuxième source d'erreur est liée au défaut d'étalonnage de l'appareil.

On forme l'expression :

$$E = R(J) - P(J) = 4B(J+1/2) - D(8J^3+12J^2+12J+4) \qquad \text{(III.C.19)}$$

dont on prend la différentielle. L'erreur ΔE commise sur la séparation des raies, de même J dans les branches R et P est reliée à l'erreur d'étalonnage de l'appareil. En moyennant les erreurs, donc par sommation sur les différents J, on obtient une expression reliant ΔE, ΔB et ΔD, et finalement :

$$\Delta B < 5.10^{-5} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta D < 5.10^{-9} \text{ cm}^{-1}$$

Ce résultat inspire deux réflexions :

- L'étalonnage en fréquence de l'appareil est le facteur essentiel dans l'erreur commise sur la détermination des paramètres B et D.

- L'erreur commise sur les grandeurs B n'est qu'un ordre de grandeur plus élevé que celle de la spectroscopie micro-onde.

III.C.1.1.2. Détermination des constantes de Coriolis

Nous avons vu au paragraphe II.A.5 la perturbation par le couplage de Coriolis et son incidence (paragraphe II.A.3) sur le profil des raies du gaz.

Nous avons donc étudié les trois raies susceptibles de présenter un tel couplage, à savoir $\nu_4 \sim 885\ cm^{-1}$, $\nu_5 \sim 530\ cm^{-1}$ et $\nu_6 \sim 403\ cm^{-1}$.

Les raies ν_4 et ν_5 ont été enregistrées sur un échantillon de 190 g/cm^2 dans une cellule de 3 mm de trajet optique avec une résolution de 0,125 cm^{-1} pour ν_4 et de 0,200 cm^{-1} pour ν_5. ν_6 a été observée sous 418 torrs dans une cellule de 10 cm de trajet optique à 0,250 cm^{-1} de résolution.

Il est possible théoriquement de déterminer les constantes de Coriolis uniquement par la séparation des branches P et R de la raie [136]. Cette détermination repose sur des abaques liant le coefficient $\beta = (I_{//} - I_{\perp})/I_{//}$ à la séparation P-R, Δx en unité réduite, et à la constante de Coriolis. Cette méthode présente le très gros désavantage de nécessiter la mesure Δx qui dans la majorité des cas, est très peu précise. Une première tentative de détermination des constantes de ν_5 et ν_6 par cette méthode nous a conduit à des résultats aberrants ($\zeta_6 < -1$!!). Nous nous sommes donc intéressés à l'analyse du contour des bandes par la simulation sur machine du profil rotationnel des raies (Figs III.C.5, III.C.6 et III.C.8).

i) <u>La raie ν_4</u>

Le contour calculé présente une largeur très voisine de celle du spectre expérimental. On note que ce qui, sur ce dernier, pouvait apparaître comme du bruit, est une résolution partielle de la structure rotationnelle, puisque ces mêmes raies fines apparaissent sur le spectre théorique. Cette remarque restera valable pour

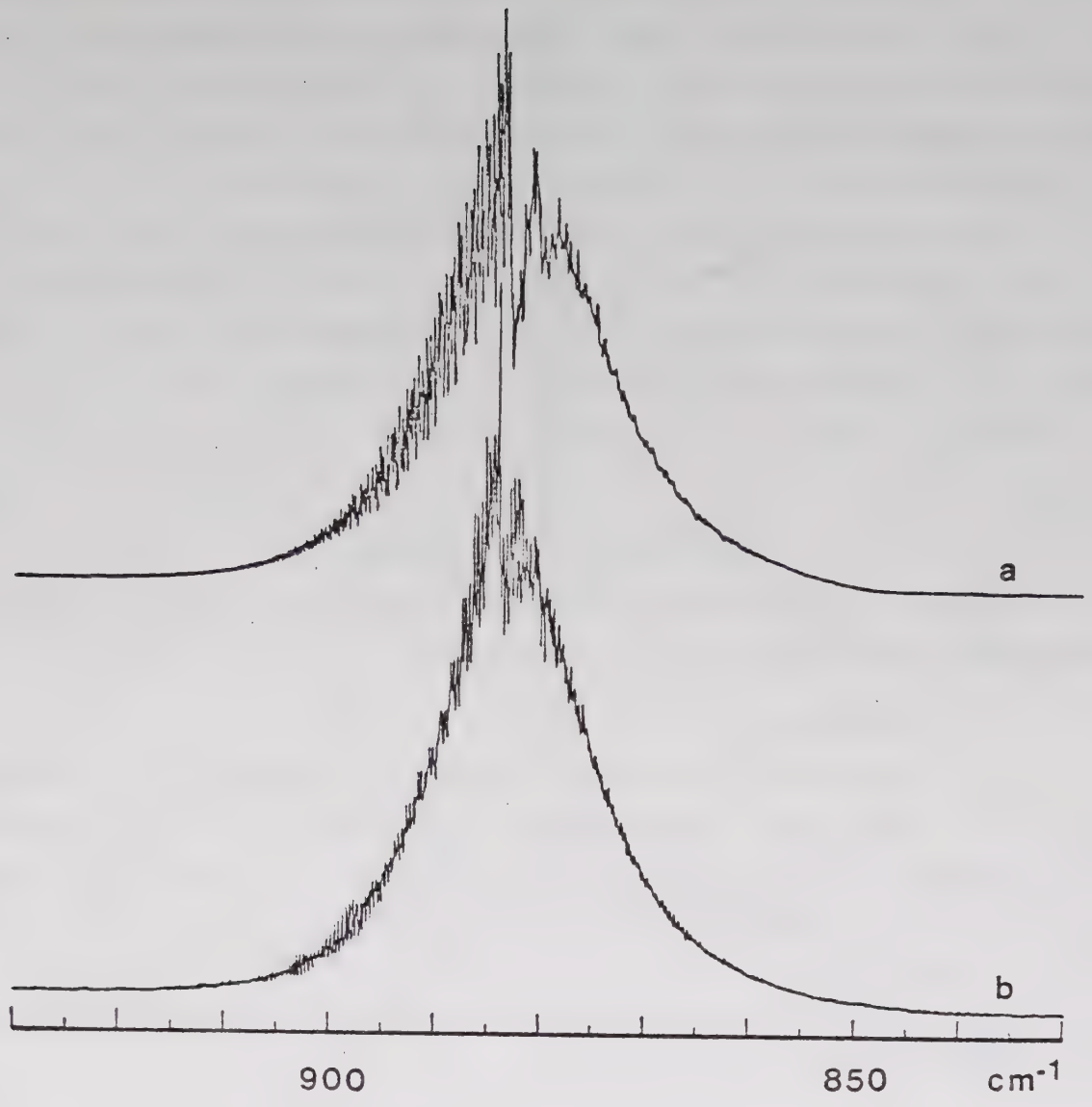


Fig. III.C.5 - Spectre infrarouge de la raie ν_4 de NOF_3
a : spectre calculé
b : spectre expérimental

ν_5 et ν_6. Toutefois, on remarque une oscillation de cette structure dans la raie enregistrée. Nous rapprochons ce phénomène de l'absence de dépression au centre de ce spectre. Il est possible que la présence de bandes chaudes dont la structure rotationnelle est légèrement différente, soit à l'origine de ces anomalies.

De plus nous avons fait l'hypothèse que les constantes B et A sont très peu différentes entre les niveaux impliqués dans la transition. Cette hypothèse induit certainement une légère différence dans la structure rotationnelle. Nous avons noté pour cette raie une dépendance rapide de sa largeur avec la constante de Coriolis. Il a donc été aisé de déterminer une valeur relativement précise de la constante en s'attachant principalement à reproduire la largeur à mi-hauteur de la raie. La valeur ainsi obtenue est de $0,94 \pm 0,02$, ce qui est une valeur très élevée et reflète un couplage intense des composantes de ce mode dans la rotation.

ii) La raie ν_5

Cette raie recouvre largement le mode ν_3 ($\nu_5 = 529,9$ cm^{-1}, $\nu_3 = 542$ cm^{-1}) mais fort heureusement l'intensité de cette dernière est de plusieurs ordres de grandeurs inférieure. D'autre part on sait que dans un composé semblable, POF_3 [137], le couplage de Coriolis du second ordre entre les mêmes modes est très réduit : $\zeta_{3,5} = 0,04$. On est donc en droit d'attendre un comportement peu différent dans NOF_3.

La figure III.C.6 nous montre qu'à part une légère différence dans l'intensité de la branche P, le contour de la raie est bien reproduit. Nous avons noté que la largeur de la branche Q est très sensible à la valeur de la constante de Coriolis de sorte que nous avons utilisé ce critère pour sa détermination.

Il faut signaler aussi que la branche Q présente une structure que nous avons attribué à des bandes chaudes. Cette hypothèse est basée sur une analyse des populations des différents modes de vibration en fonction de la température dans l'approximation harmonique (voir Annexe II). La figure III.C.7 montre les évolutions de ces populations en fonction de la température. Il nous est permis alors de penser que deux bandes chaudes interviennent principalement :

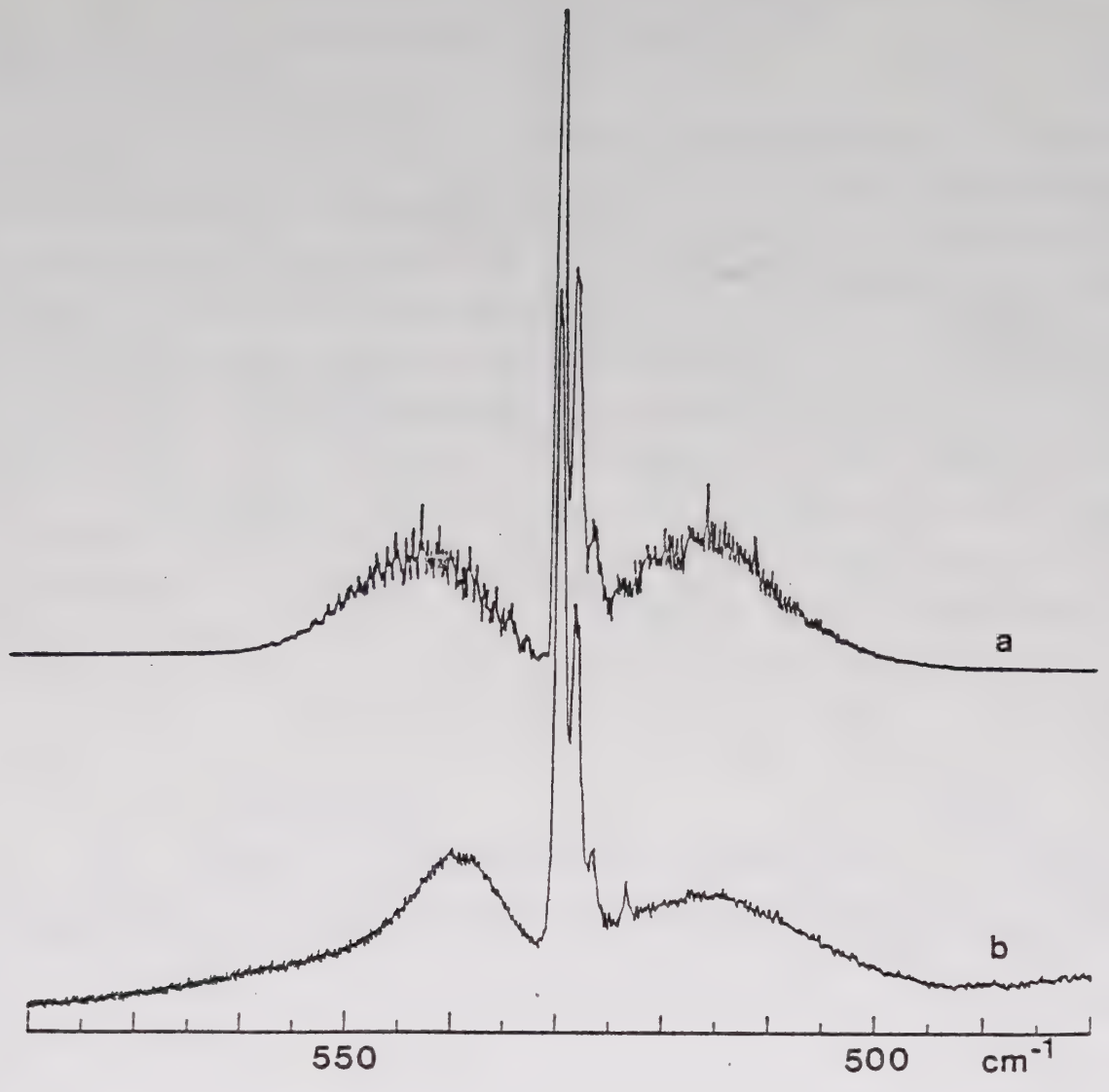


Fig. III.C.6 - Spectre infrarouge de la raie ν_5 de NOF_3
a : spectre calculé
b : spectre expérimental

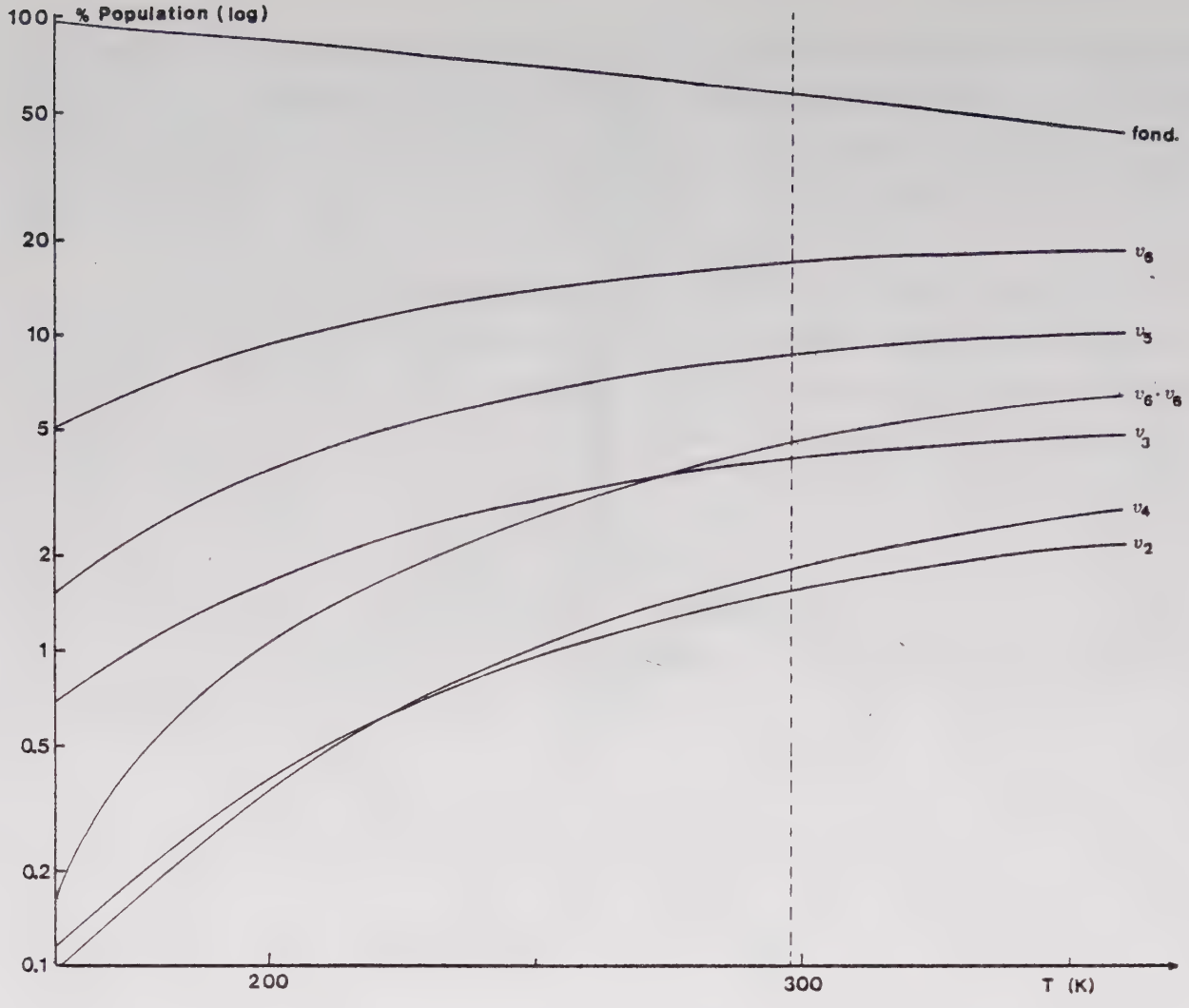


Fig. III.C.7 - Population thermique des états vibrationnels de NOF_3

$\nu_5 + \nu_6 - \nu_6$ à 528,2 cm^{-1}

et $\nu_5 + \nu_5 - \nu_5$ à 526,5 cm^{-1}

Afin de reproduire au mieux cette structure de la branche Q nous avons introduit deux spectres centrés sur les fréquences des bandes chaudes et d'intensités égales aux intensités expérimentales. Nous avons fait l'hypothèse que les caractéristiques rotationnelles des bandes chaudes sont peu différentes de celles de la bande fondamentale. Nous avons remarqué expérimentalement que cette procédure n'a pas affecté de façon sensible la largeur de la branche Q. Il est probable, par contre, que ceci soit au moins partiellement à l'origine de la différence très sensible dans la structure rotationnelle des branches P et R ainsi que de la légère différence dans le profil de la branche P. La valeur ainsi déterminée pour la constante de Coriolis est de :

$$\zeta_5 = -0,015 \pm 0,005$$

iii) La raie ν_6

La figure III.C.8 montre l'ajustement obtenu. On remarque que la branche Q est très bien reproduite et comme pour ν_5 sa largeur est très sensible à la valeur de la constante de Coriolis. Par contre l'accord est moins bon au niveau des branches P et R. Le spectre théorique reproduit légèrement l'asymétrie entre ces branches, mais dans une mesure bien moindre. Ce résultat n'est pas surprenant, en effet, il peut exister un couplage entre les raies ν_5 et ν_6. Un transfert d'énergie de ν_5 (très intense) vers ν_6 (peu intense) est susceptible de se produire. Ce transfert peut affecter de façon décroissante les branches R, puis Q, puis P puisque l'éloignement entre raies en interaction s'accroît. Le meilleur accord sur la branche Q a été obtenu pour :

$$\zeta_6 = -0,38 \pm 0,02$$

Il ressort de tout ceci que la méthode utilisée, bien que lourde du point de vue mise en oeuvre conduit à des résultats de précision acceptable.

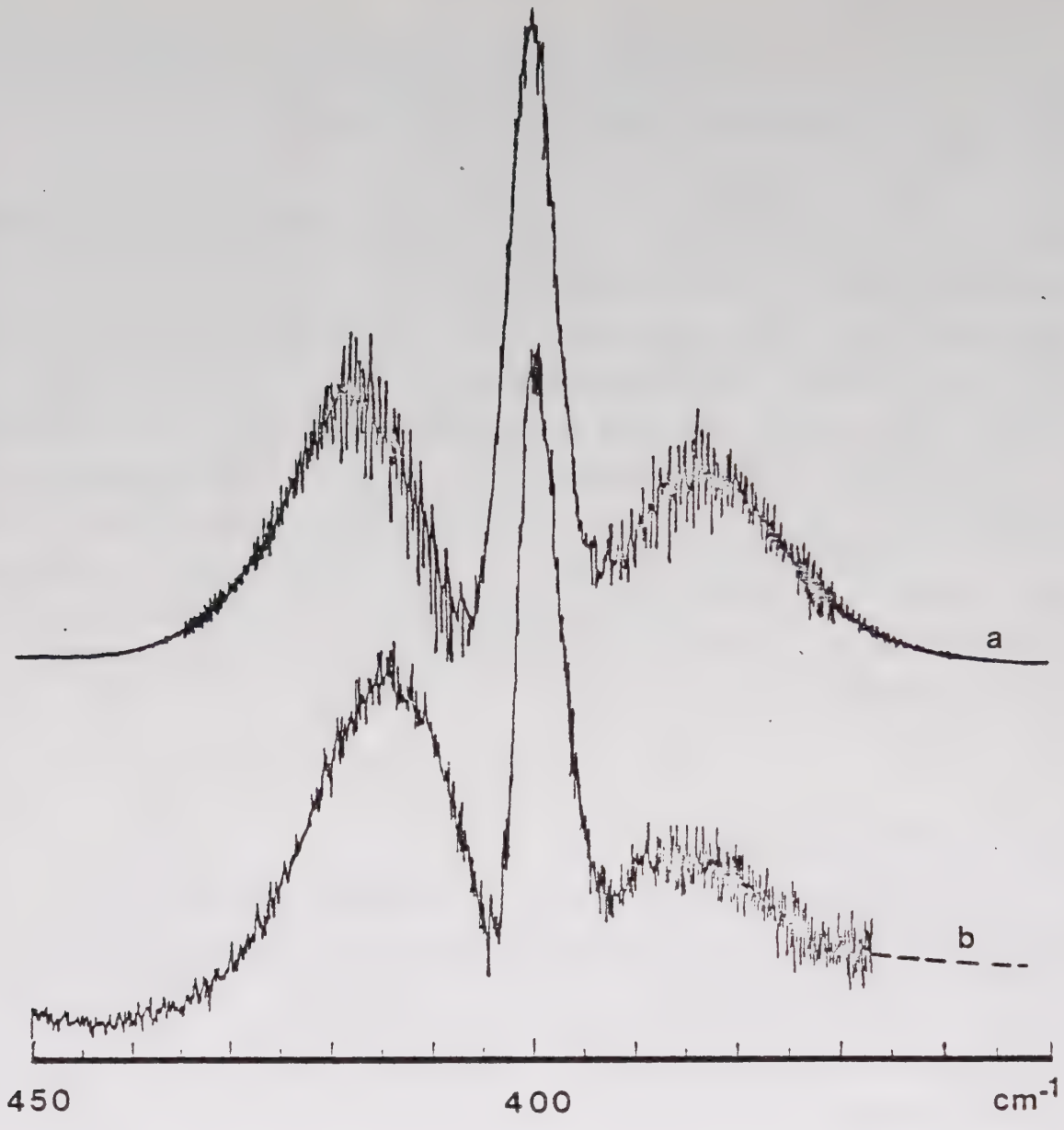


Fig. III.C.8 - Spectre infrarouge de la raie ν_6 de NOF_3
a : spectre calculé
b : spectre expérimental

Boyd et al. [138] ont montré que la somme des constantes de Coriolis pour une molécule toupie symétrique de type XYZ_3 peut se mettre sous la forme :

$$\Sigma\zeta_i = \frac{I_{//}}{2I_{\perp}} = \frac{B}{2A} \qquad \text{(III.C.20)}$$

où B et A sont les constantes rotationnelles perpendiculaire et parallèle. La constante B est obtenue par l'analyse des transitions rotationnelles dans ν_1 et ν_2 et A peut être déduite de la géométrie de la molécule. Les valeurs de Plato [87] permettent de calculer :

$$I_{//} = 1{,}53.10^{-38}\ g.cm^2$$
$$I_{\perp} = 1{,}464.10^{-38}\ g.cm^2$$

Or $I_{\perp}$ calculé à partir de la valeur de B que nous avons déterminée donne : $1{,}460.10^{-38}\ g.cm^2$; on remarquera au passage l'excellent accord entre ces valeurs, ce qui nous donne toute confiance quant à la géométrie de la molécule.

On obtient ainsi la valeur théorique $\Sigma\zeta_i = 0{,}52$ pour une valeur expérimentale de 0,545 ± 0,045. L'accord est bon et justifie la méthode utilisée pour la détermination des constantes de Coriolis.

III.C.1.1.3. Intensités intégrées infrarouges de NOF_3

La structure dipolaire de transition peut être reliée quantitativement aux dérivées partielles du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales et à l'intensité intégrée A_{ν_i} [139] par les deux relations :

$$A_{\nu_i} = \frac{1}{P\ell} \int_{\text{bande } \nu_i} \text{Ln} \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\, d\nu \qquad \text{(III.C.21)}$$

où P est la pression de l'échantillon,
ℓ est le trajet optique,
I est l'intensité à chaque fréquence.

$$A_{\nu_i} = d_i \frac{N_o \pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)^2 \qquad \text{(III.C.22)}$$

où d_i = dégénérescence de la raie,

N_o = concentration des molécules dans les conditions TPN,

$\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$ = dérivée du moment dipolaire par rapport à la coordonnée normale Q_i.

On remarque que la valeur de $A(\nu_i)$ risque d'être erronée dans le cas où l'on a saturation de l'absorption. Ce risque n'est pas réduit, car dans le cas des raies rotationnelles, on peut avoir une absorption en énergie relativement faible mais une absorption en intensité très élevée si la raie est très fine. On élargit artificiellement les structures rotationnelles pour éviter ces phénomènes en introduisant dans la cellule contenant l'échantillon une certaine pression de gaz inerte.

Un calcul simple permet de déterminer la pression de gaz à introduire pour intégrer les structures rotationnelles et ne conserver que les enveloppes des raies.

La vitesse moyenne des molécules dans un gaz à l'équilibre est donnée par [140] :

$$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$$

où M : masse moléculaire,

k : constante de Boltzmann,

T : température.

D'autre part, le libre parcours moyen dans l'approximation d'un gaz de sphères dures s'écrit :

$$l = \frac{kT}{\zeta P \pi \sigma^2}$$

où P est la pression,

σ est le diamètre de sphère dure,

ζ est une constante égale à $\sqrt{2}$ dans le cas d'une distribution Maxwellienne des vitesses.

On peut définir alors un temps moyen entre collisions :

$$\tau = \frac{1}{\langle V \rangle} = \frac{kT}{3\pi P\sigma^2} \sqrt{\frac{\pi M}{8kT}}$$

et calculer l'élargissement :

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{c\tau} = \frac{\zeta P\sigma^2}{c} \sqrt{\frac{8\pi}{kTM}}$$

Dans notre cas nous utilisons de l'azote sous une pression très supérieure à celle de NOF_3, typiquement quelques atmosphères de N_2 pour quelques torrs de NOF_3. On considère que le régime de collision est proche de celui de N_2 pur. On prendra comme diamètre de sphère dure une valeur de 3,7 A [140]

$$\Delta\nu_{(cm^{-1})} = P_{(g/cm^2)} * 2{,}5.10^{-4}$$

La séparation des bandes dans la structure rotationnelle étant de l'ordre de 0,30 à 0,32 cm^{-1} (soit l'équivalent d'environ 1300 g/cm^2) on choisit une pression qui provoque un élargissement des raies grand devant cette valeur pour n'observer que l'enveloppe des raies.

Nous avons dû limiter la pression dans la cellule à une valeur compatible avec sa résistance mécanique. 30 Atm d'azote ont donc été introduites. L'emploi d'une pression aussi élevée a nécessité la purification de l'azote employé pour éviter que les éventuelles impuretés qu'il contient ne se trouvent en abondance supérieure à NOF_3. Ceci a été réalisé en évaporant de l'azote sous pression dans un bain d'oxygène liquide (le point de rosée de N_2 à -183°C est à 3,7 bars et le point de cristallisation à plus de 1000 bars [115]).

Les spectres n'ont pas montré d'impuretés en abondance supérieure à ce qu'elles étaient dans le cas de NOF_3 seul.

La mesure du trajet optique des cellules a été réalisée par comparaison de l'absorbance maximale de quantités connues de SF_6 à celle mesurée dans une cellule de référence de trajet optique connu. Nous avons placé SF_6 sous 30 Atm de N_2 pour effectuer les mesures dans les mêmes conditions de contraintes mécaniques. Les mesures ainsi obtenues sont précises à 2% près.

L'élargissement des raies rotationnelles peut être insuffisant pour éviter la saturation si la quantité de NOF_3 est trop importante. Pour nous affranchir de cette difficulté nous avons mesuré les coefficients $A(\nu_i)$ pour différentes pressions d'échantillon. En portant la quantité $PA(\nu_i) = f(P)$ on doit obtenir une droite passant par l'origine dans le domaine des basses pressions. Dès qu'un effet de saturation apparaît, la courbe s'infléchit vers les basses absorbances. Le tableau III.8 récapitule les expériences qui ont été menées et la figure III.C.9 montre l'évolution des quantités $PA(\nu_i)$ avec la pression. On remarque l'absence de deux mesures :

1) La raie ν_1 pour l'échantillon à 59,9 torrs de NOF_3.
Ceci s'explique par le fait que cette raie possède une structure P.Q.R dans laquelle la branche Q est très intense. La saturation apparaissant sur la raie ν_4, nous n'avons pas calculé l'intensité pour ν_1 car l'absorbance au maximum de la raie est supérieure dans le cas de ν_1 à ce qu'elle est pour ν_4.

2) La raie ν_2 pour l'échantillon à 35,3 torrs de NOF_3.
Dans ce cas, pour des raisons non totalement élucidées, la valeur de l'intensité s'est révélée beaucoup trop élevée. Le bon accord des valeurs trouvées pour ν_1 et ν_4 nous permet de penser qu'il ne s'agit pas d'une erreur dans la détermination de la pression, mais plutôt d'une erreur de définition des paramètres de calcul de l'intensité. En effet, le calcul de l'intensité intégrée étant réalisé par le calculateur du spectromètre, une erreur dans la définition d'un paramètre est toujours possible. L'alignement étant correct sur les points restants, nous éliminons ce point aberrant.

Les pentes des droites obtenues par régressions linéaires sur les points hors de la saturation, conduisent aux valeurs suivantes :

$$A(\nu_1) = 462 \pm 23 \text{ km.mole}^{-1}$$

$$A(\nu_2) = 87.8 \pm 4.5 \text{ km.mole}^{-1}$$

$$A(\nu_4) = 564 \pm 28 \text{ km.mole}^{-1}$$

Les erreurs sont déterminées par la précision du calcul des intensités par le spectromètre (< 2%), la précision de la mesure du trajet optique des cellules (< 2%) et la précision des pressions (< 1%) ce

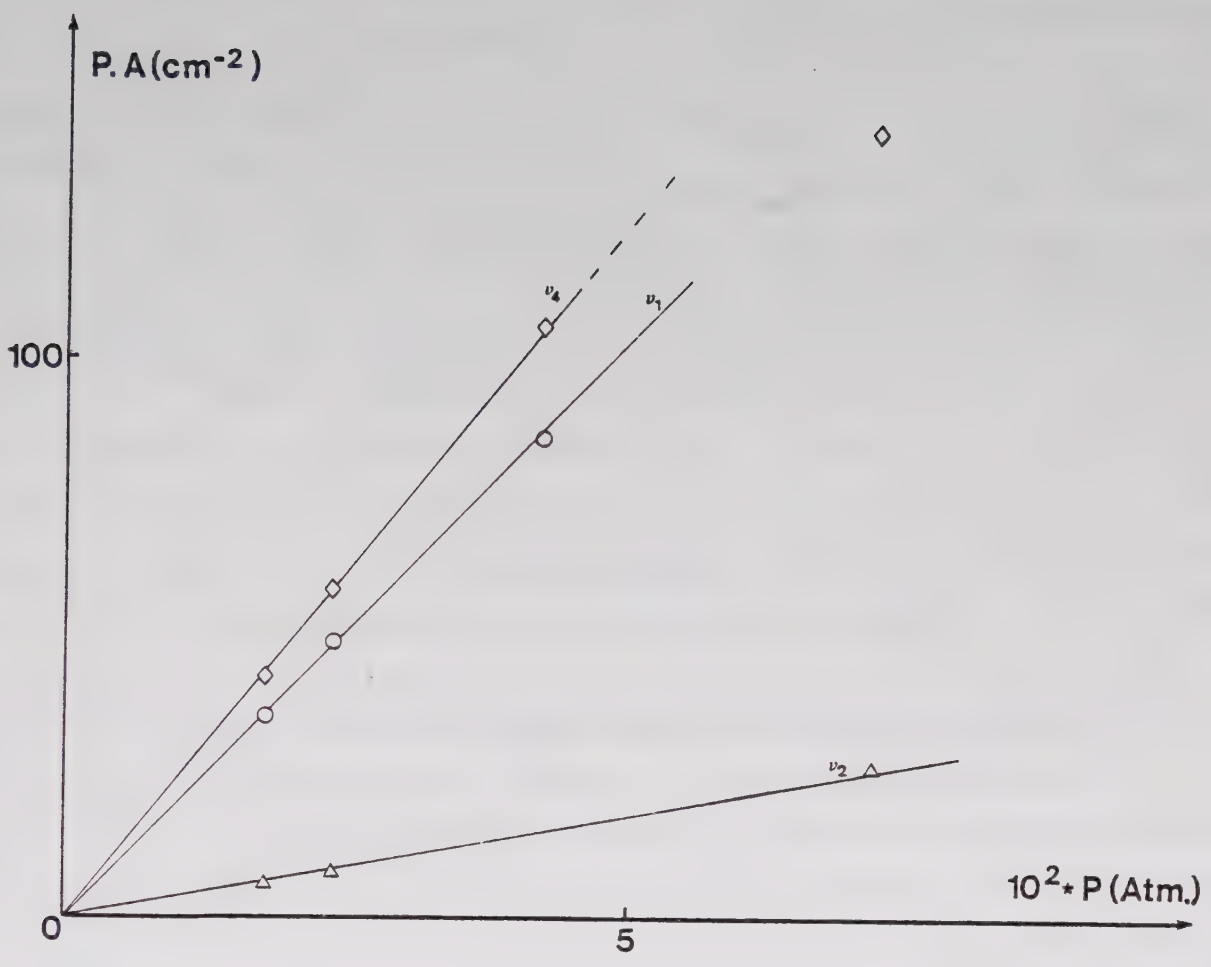


Fig. III.C.9 - Intensités intégrées infrarouges de NOF_3

qui nous donne 5%. La dispersion des points expérimentaux est bien inférieure à cette valeur. On peut raisonnablement penser que l'erreur proposée est généreuse.

P torrs	P (TPN) Atm	ℓ cm	ε(ν)			Ln(10) * ε(ν) * 1/ℓ		
			ν_1	ν_2	ν_4	ν_1	ν_2	ν_4
14,8	0,0177	0,3605	5,5156	0,9428	6,5761	35,23	6,022	42,00
19,9	0,0238	0,2303	5,0294	0,8313	5,9296	50,28	8,312	59,28
35,3	0,0423	0,2303	8,6676	-	10,6947	86,66	-	106,93
59,9	0,0718	0,3605	-	4,3515	22,1958	-	27,79	141,77

Tableau III.8

Intensités intégrées infrarouges de NOF_3

- Conclusions sur l'étude infrarouge de NOF_3

L'étude par absorption infrarouge permet la détermination précise de paramètres moléculaires. La bonne précision de nos résultats est liée à l'emploi d'un spectromètre à transformée de Fourier dont la qualité de travail est inégalable par les appareils à éléments dispersifs. Il est à noter que les constantes rotationnelles sont obtenues avec une erreur qui n'est qu'un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue par les techniques micro-ondes ! De plus dans notre cas nous avons pu évaluer les constantes de distorsion centrifuge avec une précision acceptable. Ces valeurs sont difficilement accessibles par micro-onde puisqu'on se contente alors de n'observer et analyser que les niveaux de J très petits.

L'extrême rigueur dans la démarche expérimentale qui minimise toutes les causes d'erreurs donne toute confiance dans la fiabilité des résultats obtenus.

L'ensemble des valeurs déterminées dans cette étude préalable permet l'interprétation du profil des raies Raman. La précision des mesures effectuées dans cette étude est largement suffisante pour la qualité des modèles dont nous disposons.

III.C.1.2. Etude Raman de NOF_3 [141]

Dans cette deuxième partie de l'étude de NOF_3 nous analysons le profil des raies obtenues par diffusion Raman à l'aide des modèles présentés dans le chapitre II. L'interprétation du comportement des molécules en phase liquide nécessite la connaissance de certaines propriétés du gaz, ce sera notre première préoccupation. Nous nous intéresserons ensuite au comportement monomoléculaire au sein du liquide pur par l'intermédiaire des modèles de relaxation rotationnelle. Une tentative d'interprétation des structures dipolaires de transition terminera ce paragraphe.

III.C.1.2.1. Profil des raies du gaz

Les raies du gaz ont été enregistrées à la température ambiante (~ 295 K) sous 3,2 Atm dans une cellule de Monel équipée de fenêtres de quartz. L'emploi de ce matériau nous a interdit la mesure d'un taux de dépolarisation, en effet bien que taillées perpendiculairement à l'axe optique du cristal [142], ces fenêtres dépolarisent partiellement la lumière. Ceci est lié aux dimensions finies du cristal qui induisent des contraintes dans le verre et aussi à la précision de l'usinage des fenêtres. Une erreur de quelques degrés sur la normalité de l'axe optique du cristal par rapport au plan de taille fait chuter de façon brutale le taux de dépolarisation d'une raie fortement polarisée.

Les raisons qui nous ont conduit à étudier les rotations de NOF_3 liquide à partir des modes dégénérés ν_5 et ν_6 seront exposées au paragraphe II.C.1.2.2.. Leurs spectres de diffusion Raman sont constitués de deux composantes correspondant à $\Delta K = \pm 1$ et $\Delta K = \pm 2$ avec des contributions respectives δ_1 et δ_2. Nous avons déterminé ces coefficients.

Nous avons calculé les spectres quantiques de rotation libre tels que définis au paragraphe II.A.3.. Ces spectres sont ajustés aux spectres expérimentaux en jouant sur les paramètres δ_1 et δ_2. Les figures III.C.10 et III.C.11 montrent les cas extrêmes pour chaque raie ν_5 et ν_6 (δ_1/δ_2 = 0/100% et δ_1/δ_2 = 100%/0) :

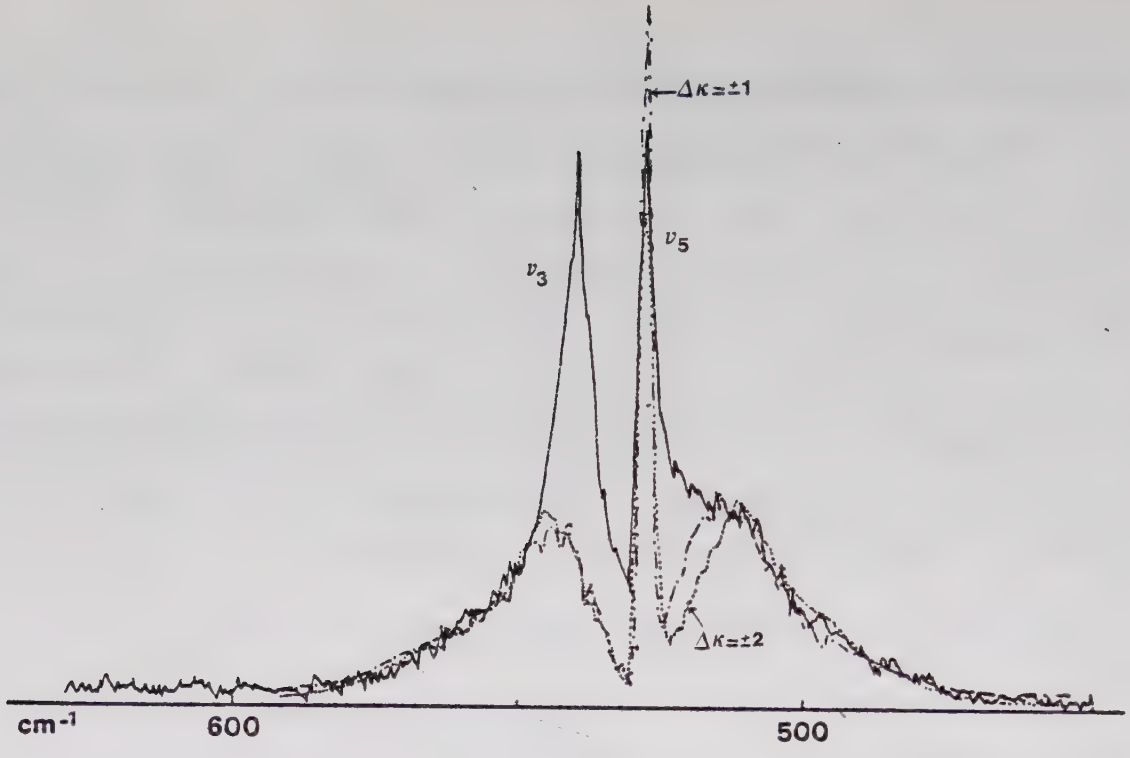


Fig. III.C.10 - Ajustement des spectres théoriques (ΔK = ±1 et ±2) au spectre Raman expérimental de la raie ν_5 de NOF_3 gazeux

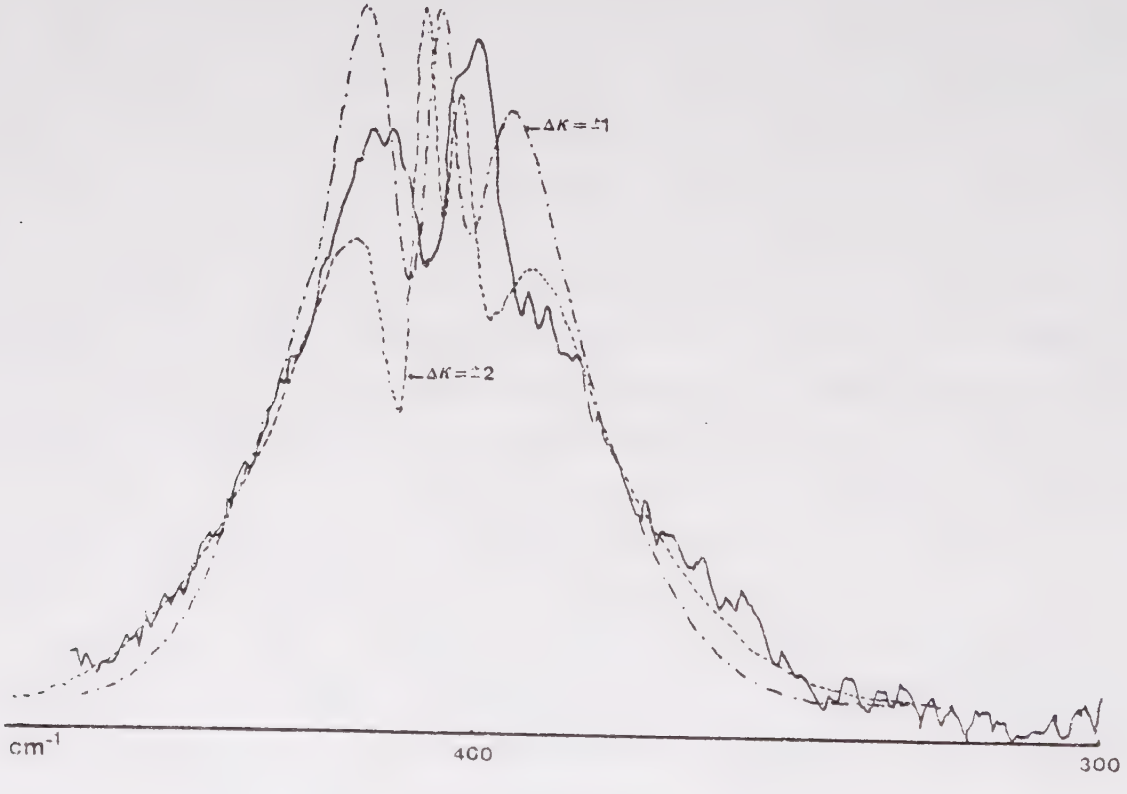


Fig. III.C.11 - Ajustement des spectres théoriques (ΔK = ±1 et ±2) au spectre Raman expérimental de la raie ν_6 de NOF_3 gazeux

a) Pour ν_5 les deux cas conduisent à des spectres quasiment identiques, le choix des paramètres δ_1 et δ_2 n'est donc pas dramatique. Pour le liquide, il est raisonnable de considérer que les composantes $\Delta K = \pm 1$ et $\Delta K = \pm 2$ conduisent à des spectres identiques.

b) Pour ν_6 les spectres sont différents pour les deux composantes, mais la largeur globale de la raie n'est pas affectée de façon très sensible. On remarque que malgré un défaut d'accord assez sensible, le spectre expérimental s'approche beaucoup plus de la valeur $\delta_1/\delta_2 = 0/100\%$. Une erreur de 10 à 20% sur ces valeurs n'est pas sensible sur le profil du liquide. Nous avons calculé le contour du liquide avec des contributions δ_1/δ_2 allant de 20/80 à 0/100. La largeur du spectre fluctue de moins de 5%, ce qui n'est pas important. Nous adopterons donc ces valeurs $\delta_1 = 0\%$, $\delta_2 = 100\%$.

III.C.1.2.2. Mouvements monomoléculaires dans NOF_3 liquide

Pour permettre l'étude des mouvements de réorientation d'une molécule, le contour de ses raies doit refléter essentiellement la relaxation de rotation.

Une technique classique consiste à déterminer la contribution des composantes isotrope et anisotrope de la fonction de corrélation par l'étude d'une raie polarisée. Trois modes ν_1, ν_2 et ν_3 le sont mais pourtant ne sont pas exploitables :

- Pour ν_1 (1669 cm^{-1}) (Fig. III.C.12), i) nous avons la proximité de la raie $2\nu_4$ dont une des composantes peut entrer en interaction de Fermi avec ν_1 ; ii) sa très forte activité infrarouge laisse prévoir une interaction dipolaire de transition non négligeable. Nous n'avons pas de modèle susceptible de rendre compte du profil d'une telle raie.

- Pour ν_2 (740 cm^{-1}) (Fig. III.C.13), la forte activité infrarouge conduit à une structure liée à l'interaction dipolaire de transition. Ceci est facilement observable à basse température. Le profil de cette raie reflète la relaxation de vibration.

- Pour ν_3 (540 cm^{-1}) (Fig. III.C.14), la proximité de la raie dépolarisée ν_5 d'intensité voisine de celle du spectre isotrope (I_{VV}) de ν_3 rend l'exploitation du spectre anisotrope I_{Vh} (d'intensité beaucoup plus faible que I_{VV}) totalement impossible.

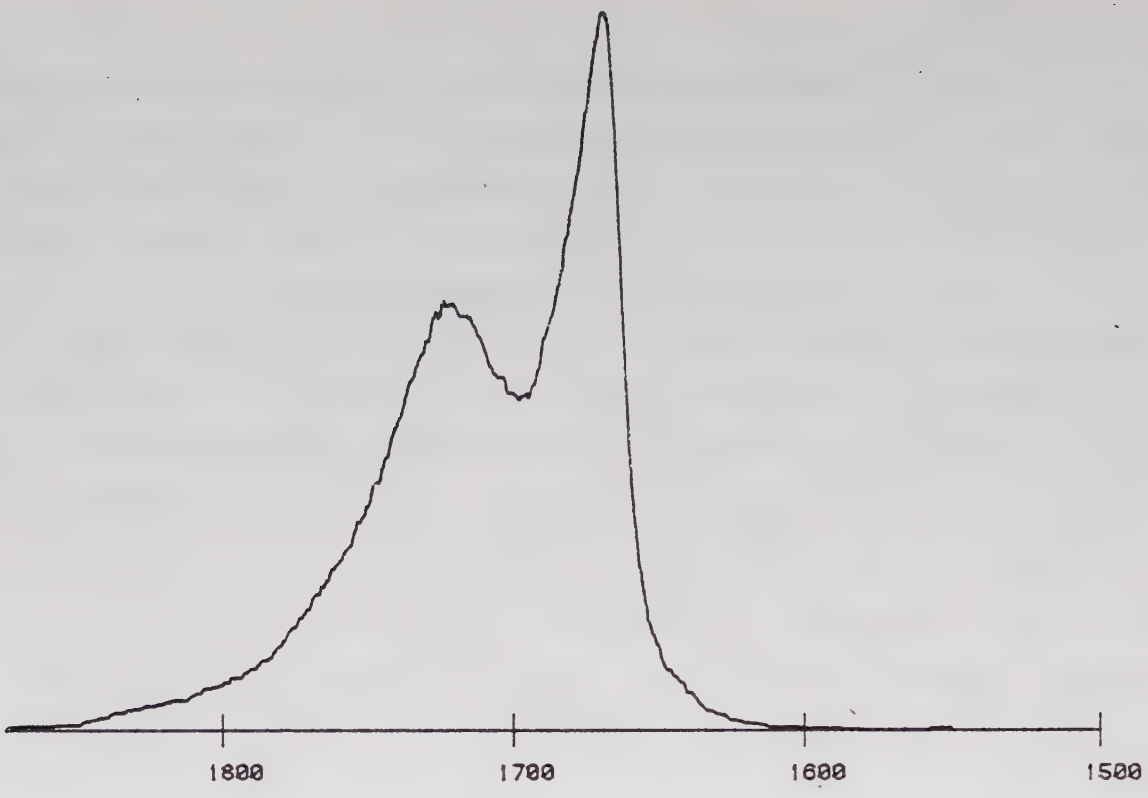


Fig. III.C.12 - Raie Raman ν_1 de NOF_3

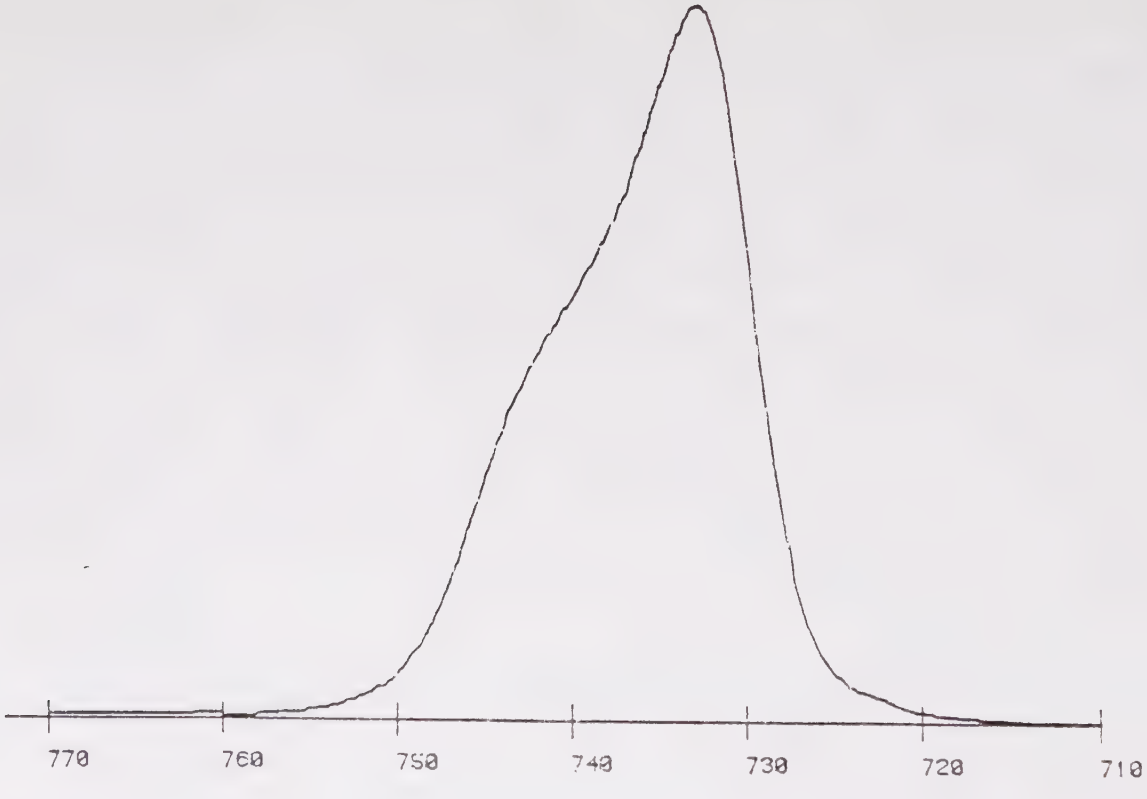


Fig. III.C.13 - Raie Raman ν_2 de NOF_3

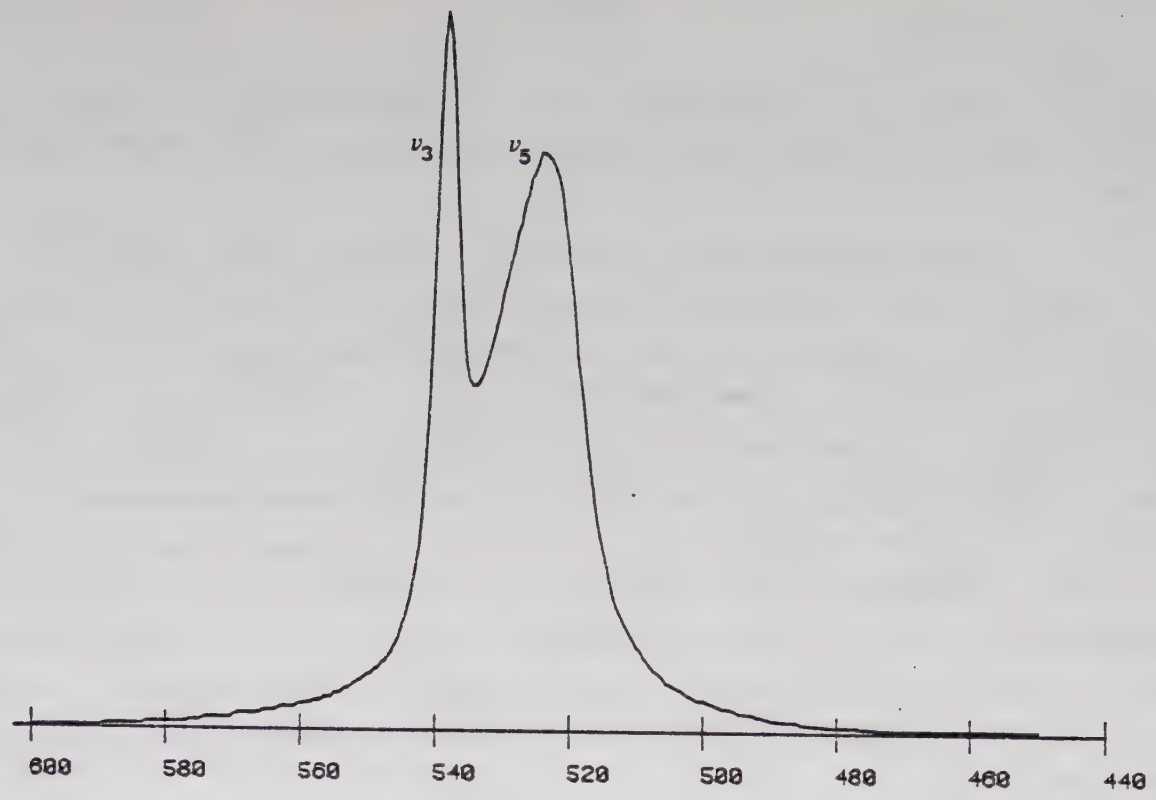


Fig. III.C.14 - Raies Raman ν_3 et ν_5 de NOF_3

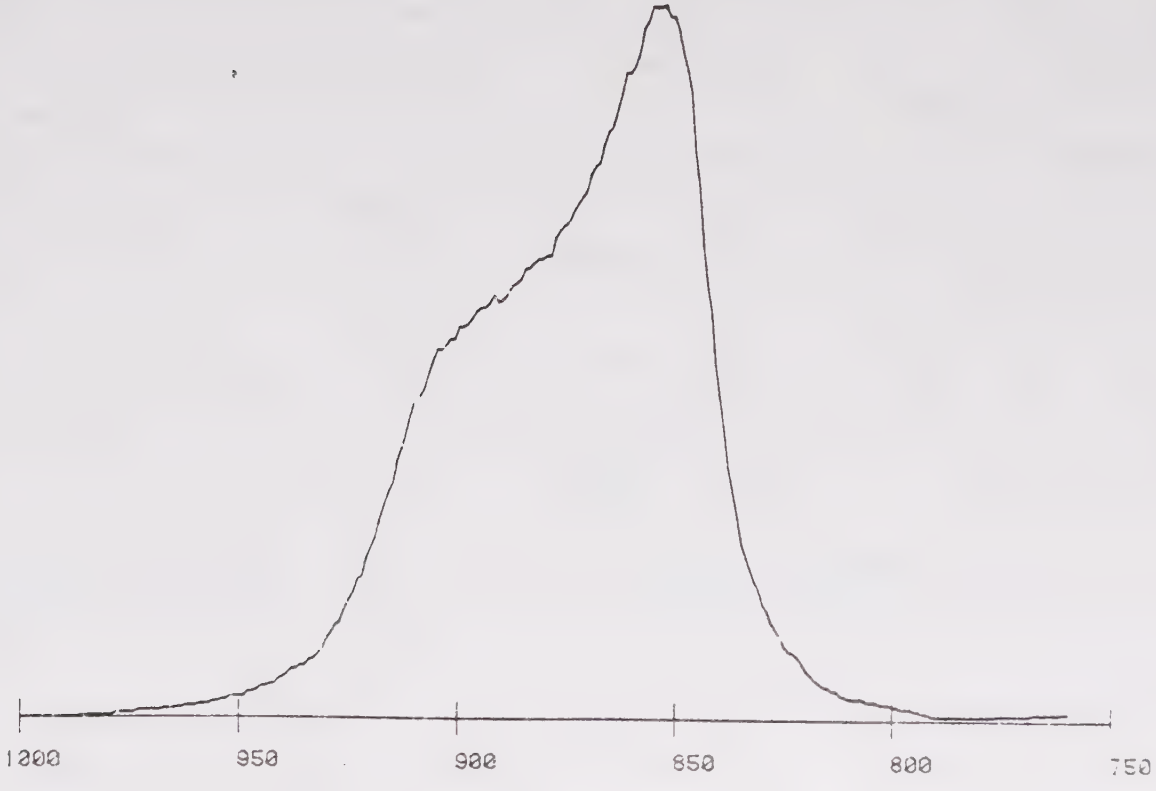


Fig. III.C.15 - Raie Raman ν_4 de NOF_3

On arrive donc à la conclusion que les mouvements d'orientation ne seront observables que par l'analyse du contour des raies dépolarisées.

Nous devons éliminer aussi la raie ν_4 (Fig. III.C.15) dont la forte activité infrarouge laisse prévoir la structure dipolaire de transition observée. Seuls les profils des raies ν_5 et ν_6 seront exploitables. Certaines précautions seront à prendre pour l'analyse du profil de ν_5, vue la proximité du mode ν_3. En utilisant les spectres anisotropes (I_{vh}) le profil de ν_5 n'est pas affecté, par contre le spectre isotrope de ν_3 est éteint. Nous sommes donc amenés à faire l'hypothèse que le spectre anisotrope de ν_3 est négligeable devant celui de ν_5. Cette hypothèse est tout à fait raisonnable puisque le spectre isotrope de ν_3 est de même intensité que ν_5 et que pour ce type de composés le taux de polarisation est de quelques pour-cent [2].

Nous avons enregistré les spectres Raman en toutes raies et en polarisation de NOF_3 de 118 K (P_t = 112 K) à 299 K (P_c = 302 K). Les spectres jusqu'à 275 K présentent un profil où le bruit conserve un niveau très faible. A 299 K il en va tout autrement. On remarque sur la figure III.A.2 qu'en ce point la quantité $\partial\rho/\partial T$ prend une valeur absolue très grande. Or si notre appareil est capable d'une excellente stabilité thermique à long terme (moins de 0,1°C/24 h) il lui est totalement impossible d'éviter les fluctuations locales de températures liées à l'impact du faisceau. A cette température des fluctuations thermiques même minimes induisent des fluctuations de densité importantes et par conséquent produisent un fort bruit sur le spectre diffusé.

A l'aide d'un programme écrit par Mc Clung et corrigé par Gilbert pour tenir compte du couplage de Coriolis du premier ordre, nous avons calculé les contours des raies ν_5 et ν_6 pour différentes valeurs du paramètre $\tau_j^* = \tau_j \sqrt{kT/I}$.

Les ajustements que nous avons obtenus pour ν_6 et ν_5 sont présentés sur les figures III.C.16 et III.C.17. Plusieurs remarques s'imposent :

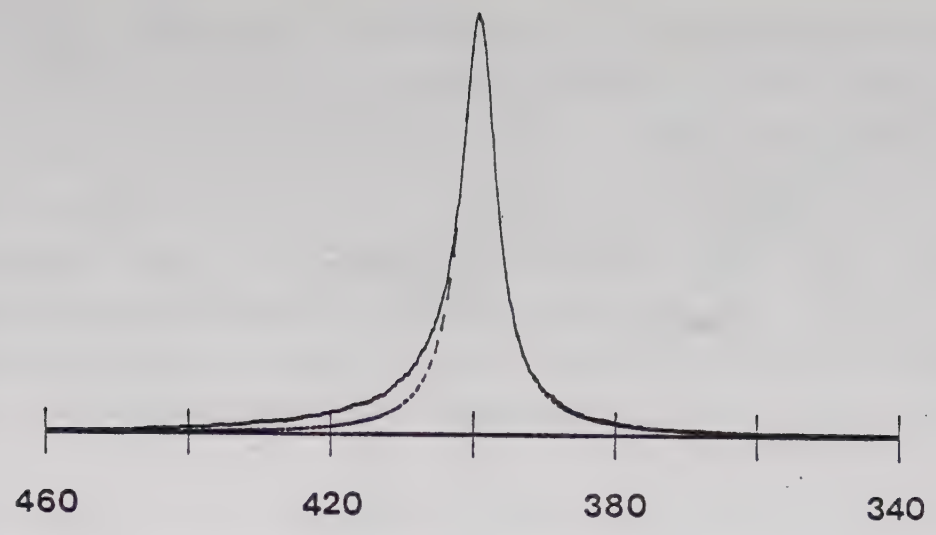


Fig. III.C.16 - Ajustement de la raie ν_5 de NOF_3 au spectre J de Gordon

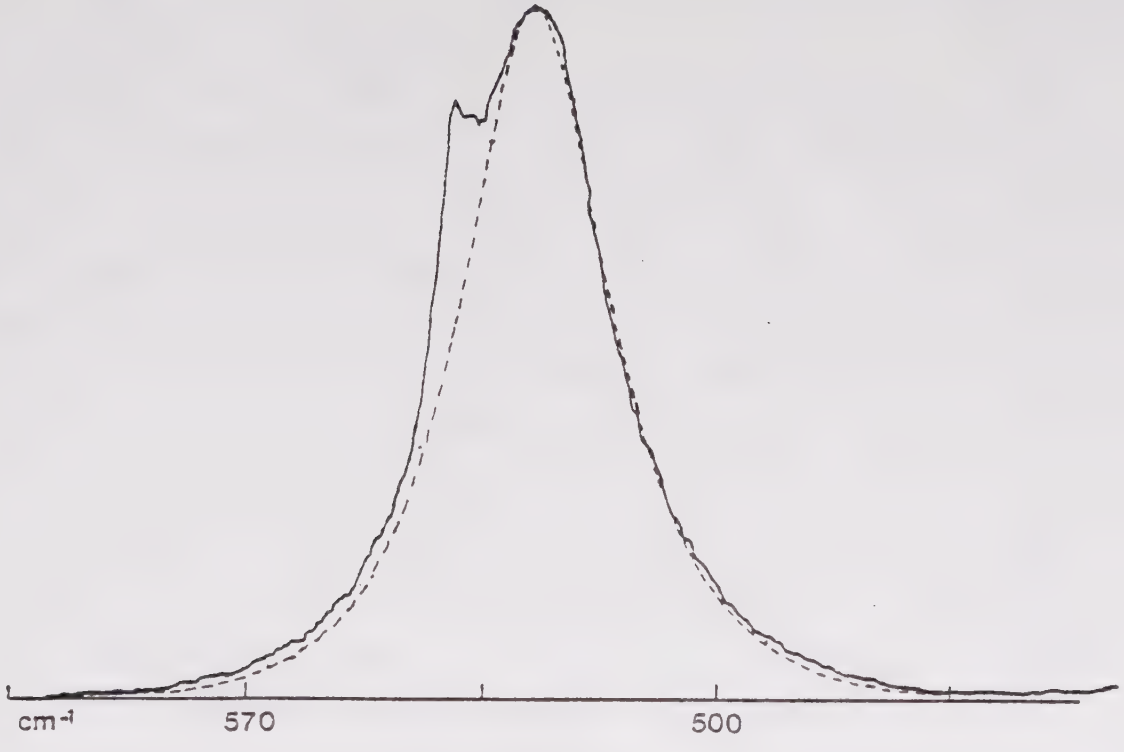


Fig. III.C.17 - Ajustement du profil de la raie ν_6 de NOF_3 au spectre J de Gordon

1) En ce qui concerne ν_6, la proximité de la raie ν_5, beaucoup plus intense, fait que sa ligne de base n'est pas horizontale. Nous avons donc éliminé une base aux spectres expérimentaux pour pouvoir les comparer à ceux calculés. L'influence de la raie ν_5 étant plus forte sur la partie haute fréquence que sur la partie basse fréquence de ν_6, nous avons fait porter l'ajustement sur cette dernière. Le désaccord que l'on observe sur la partie haute fréquence peut très bien s'expliquer par le fait que la ligne de base retranchée ne présente pas l'allure correspondant à la contribution de l'aile de ν_5.

2) Pour ν_5 l'ajustement a porté aussi sur l'aile basse fréquence parce qu'il est toujours possible qu'une légère fuite du spectre isotrope de ν_3 vienne perturber l'aile haute fréquence de ν_5. De plus la proximité de ν_6 ne peut pas affecter de façon sensible la raie ν_5, cette dernière étant beaucoup plus intense. La figure III.C.18 montre l'allure de leur évolution avec la température pour la raie ν_6. Les valeurs des τ_j^* sont déterminées avec une précision de l'ordre de 0,003 dans tout le domaine liquide sauf pour le point à 299 K.

Sur la figure III.C.19 on note l'excellent accord des valeurs de τ_j^* déterminées sur ν_5(x) et ν_6(o) pour les températures supérieures à 180 K. Nous avons donc considéré que NOF_3 a un comportement isotrope, en accord avec la valeur très faible du coefficient d'anisotropie ($\beta = -0,043$) que l'on peut déduire de la géométrie de la molécule. Les valeurs τ_j^* que nous déterminons par l'intermédiaire d'une raie, reflète le temps moyen entre les collisions qui ont affecté la rotation de la molécule. Dans le cas d'une molécule anisotrope, si un axe se trouve privilégié, les rotations sont plus rapides suivant cet axe. La modulation des différents éléments du tenseur de polarisabilité ne sera pas la même. Comme la contribution à différents modes normaux des éléments du tenseur varie, chaque raie vibrationnelle va subir l'influence de la rotation de façon différente. Il s'en suit que si deux modes normaux subissent la même influence par la rotation de la molécule, la présence d'un axe de rotation privilégié est très peu probable.

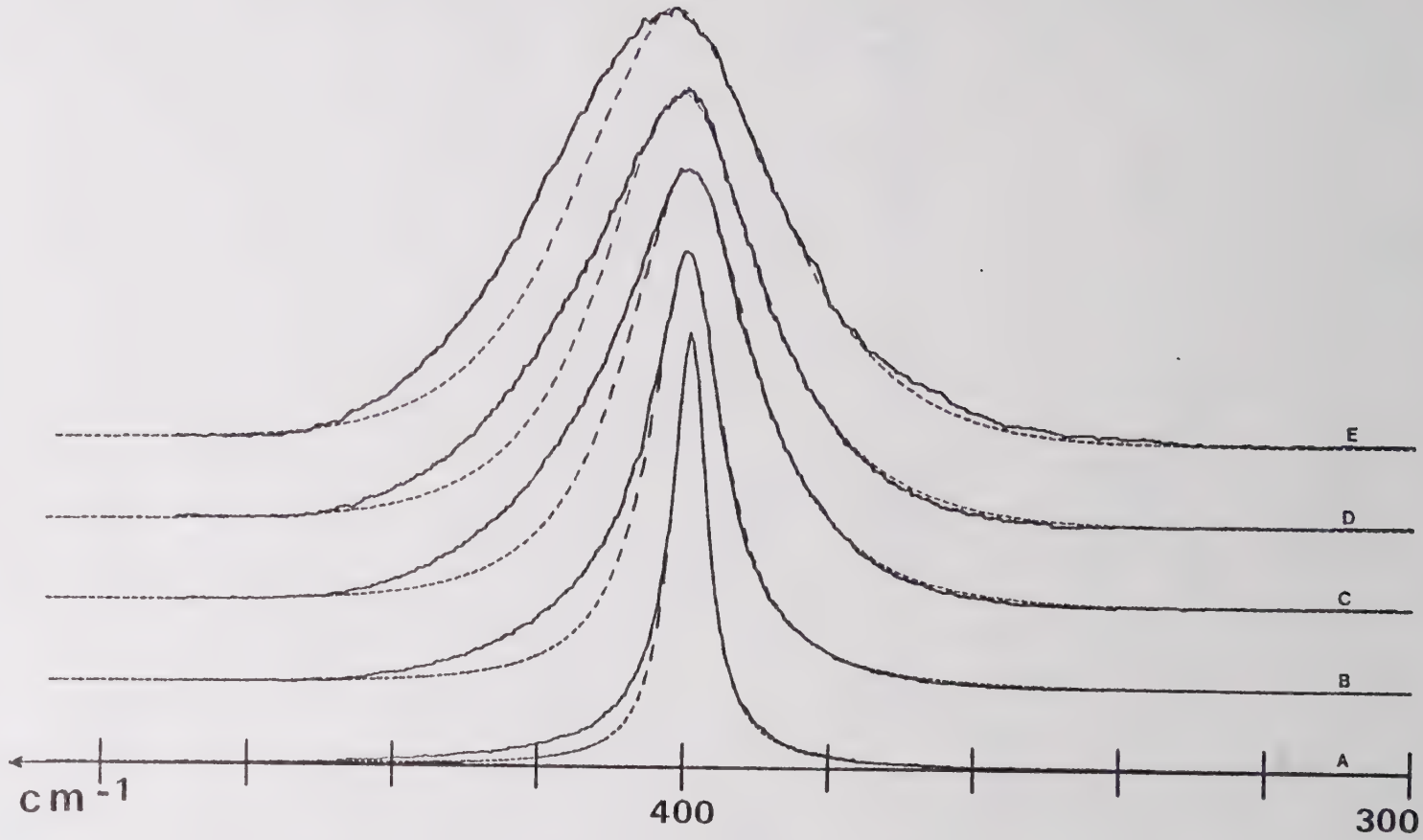


Fig. III.C.18 - Evolution du profil de ν_6 avec la température
(A : 118,5 K ; B : 168,0 K ; C : 217,6 K ; D : 242,8 K ; E : 275,1 K)

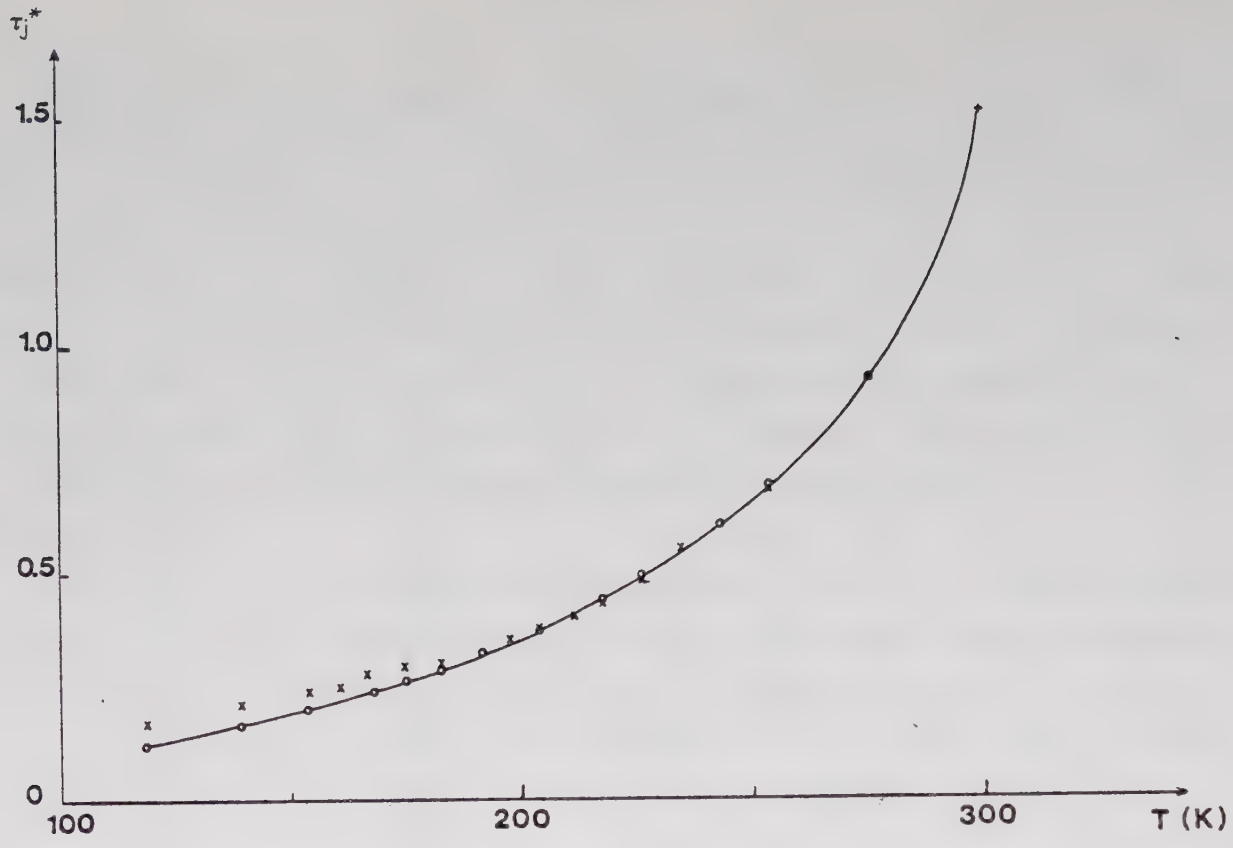


Fig. III.C.19 - Evolution du τ_j^* des raies ν_5 (x) et ν_6 (o) avec la température

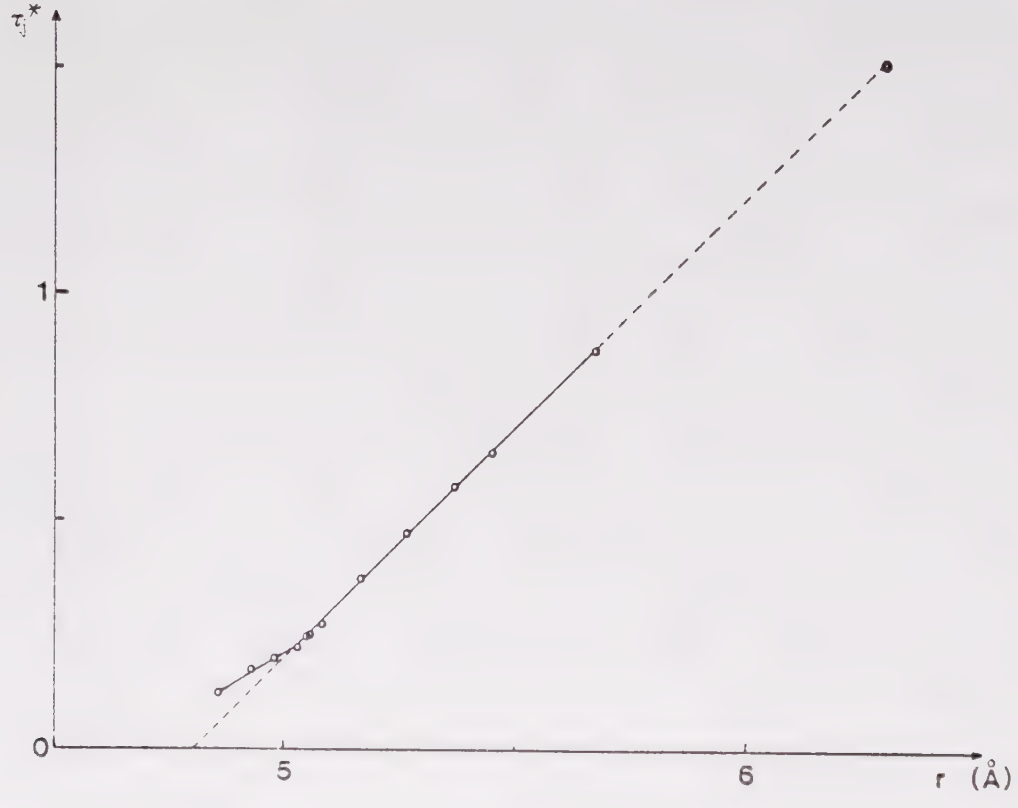


Fig. III.C.20 - Détermination du diamètre de sphère dure de NOF_3 par le modèle de Litowitz

Il est intéressant d'étudier la différence dans le comportement entre les valeurs de τ_j^* déterminées par ν_6 et ν_5 à basse température. La première idée qui vient à l'esprit est qu'à basse température la molécule a un axe de rotation privilégié. Au fur et à mesure que la température s'accroît, le mouvement tend à devenir isotrope. Ceci reste possible mais semble peu probable. Nous croyons plutôt qu'il s'agit d'une contribution de la relaxation vibrationnelle que nous avons négligée ($2\Gamma(\nu_5) \sim 10\ cm^{-1}$, $2\Gamma(\nu_6) \sim 6\ cm^{-1}$ à 118,5 K). Dans ce domaine de température une variation assez faible dans la largeur de raie conduit à une différence importante sur la valeur de τ_j^*. Il est à noter d'ailleurs que nous avons aussi négligé la relaxation vibrationnelle pour ν_6. Il s'ensuit que la valeur de τ_j^* de ν_6 dans ce domaine est vraisemblablement surestimée. Nous touchons là une limitation importante du modèle employé : même si l'ajustement du paramètre τ_j^* peut se faire avec une bonne précision sur des spectres de bonne qualité, la signification physique de sa valeur reste approximative.

Ce résultat nous permet d'appliquer le modèle de sphères dures rugueuses à ce produit puisque le liquide semble composé de molécules isotropes.

- Modèle de sphères dures rugueuses

Dans ce modèle on étudie le rapport du temps d'Enskog au temps moyen entre collision défini dans le modèle J de Gordon (paragraphe II.A.4) :

$$a(T) = \frac{\tau_E}{\tau_j}$$

avec :

$$\tau_E^{-1} = \frac{8}{3}\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2} \pi \rho g(\sigma)\sigma^2$$

L'ensemble des données nécessaires à l'exploitation de ce modèle est connu sauf le diamètre de sphère dure σ.

Il est théoriquement possible de déterminer cette valeur à partir des données critiques [140] pour une molécule sphérique. On détermine d'abord un volume lié à l'empilement des molécules :

$$b_o = 0,75\ V_c = 18,4\ T_c/P_c$$

et ce coefficient est relié au diamètre de sphère dure par :

$$b_o = \frac{2\pi}{3} N_A \sigma^3$$

La valeur que l'on déduit de ces calculs est de l'ordre de 4,1 Å. Nous n'accordons qu'une très faible confiance à cette méthode :

1) Les valeurs T_c et P_c sont connues avec une précision relativement faible.

2) Les hypothèses ne sont faites que sur la structure statique du liquide mais sa dynamique n'intervient pas.

Bartoli et Litowitz [113] ont défini un modèle appelé "modèle de cellule à paroi mobile" dans lequel ils lient le temps τ_j^* à la fréquence de collision dans le liquide

$$\tau_j^* = \bar{\omega}\, \bar{v}^{-1}\, \sigma_{col} \left\{ \alpha_{st} \left[\frac{V}{N_A} \right]^{1/3} \sigma_{col}^{-1} - 1 \right\}$$

où : V/N_A est le volume moyen occupé par une molécule,

$\bar{v}$ est la vitesse moyenne de translation $\left(\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \right)$

$\bar{\omega}$ est la fréquence moyenne de la raie,

α_{st} est un facteur de structure lié à l'empilement des molécules pour un empilement correspondant à des molécules tétraédriques (CF_4 par exemple) $\alpha_{st} = 2^{1/6}$

σ_{col} est le diamètre de collision directement assimilable au diamètre de sphère dure.

En portant $\tau_j^* = f(\alpha_{st} \frac{V}{N_A})^{1/3}$ il est possible de déterminer σ (Fig. III.C.20). Deux remarques s'imposent :

1) aux basses valeurs de τ_j^* la courbe ne suit pas la droite définie par les autres valeurs. Ceci peut s'expliquer par une contribution d'une relaxation vibrationnelle qui peut élargir légèrement le spectre et τ_j^* est alors surestimé.

2) la valeur de $\tau_j^* = 1{,}5$ a été extrapolée de la partie linéaire de la courbe. Bien que hardie cette extrapolation peut se justifier aisément. La dynamique monomoléculaire ne subit, au passage du point critique aucune modification importante. Ceci a été mis en

évidence entre autre par Garabos et al. [143] dans CO_2, molécule particulièrement anisotrope où l'effet s'il avait existé aurait dû être particulièrement sensible. De plus, cette valeur correspond à un spectre théorique dont la largeur est identique au spectre expérimental. Une structure rotationnelle apparaît qui n'existe pas dans le spectre expérimental. Ceci peut s'expliquer par le bruit lié à la proximité du point critique.

La courbe présente toutefois une partie linéaire très large et qui permet la détermination de σ par extrapolation à $\tau_j^* = 0$. La valeur ainsi obtenue se situe à 4,80 Å. Cette valeur est tout à fait de l'ordre de grandeur de celle obtenue pour d'autres composés (CF_4 = 4,65 [2]).

Nous avons alors calculé les temps d'Enskog et les paramètres a(T) aux différentes températures. Le tableau III.9 résume ces valeurs. L'évolution du paramètre a(T) avec le rapport ρ/ρ_c est présentée sur la figure III.C.21. On note un pallier très net à 0,225 avec cependant deux déviations à basse et haute densités :

- La première aux densités faibles ($\rho/\rho_c < 2$) est conforme à ce que prévoit la théorie, l'approximation de la seule influence de la partie répulsive du potentiel intermoléculaire n'est plus valable. Il ne nous a pas été possible de vérifier le meilleur ajustement par la prise en compte de l'écrantage des forces attractives par les forces répulsives défini par Finney et al. [44]. Il était nécessaire de connaître la valeur de ε dans le potentiel de Lennard-Jones associé à NOF_3. Aucune donnée ne nous permettait d'y accéder.

- La deuxième déviation à la valeur constante se situe à haute densité, la valeur du coefficient devient trop faible, c'est-à-dire que τ_j^* semble trop important, ceci rejoint toujours notre idée qu'à basse température, la relaxation de vibration n'est pas totalement négligeable.

Le comportement aux faibles densités peut apparaître assez particulier : en effet à mesure que la température croît (ρ diminuant) la rugosité des molécules croît, donc les collisions gagnent en efficacité dans le transfert de moment angulaire.

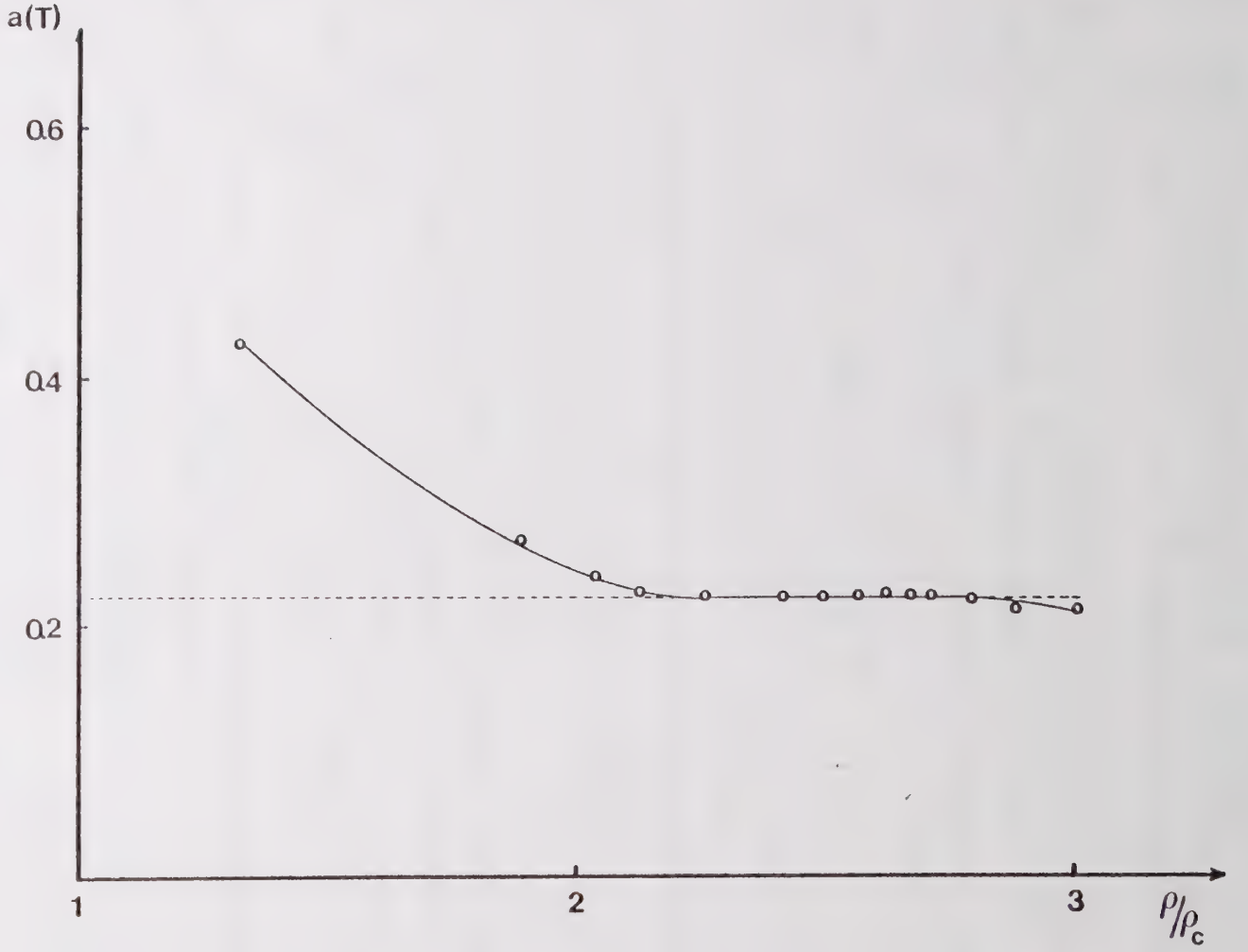


Fig. III.C.21 - Evolution du paramètre de rugosité de NOF_3 avec la densité.

T K	ρ_M	ρ_M/ρ_c	τ_E ps	τ_j^*	τ_j ps	$a = \tau_E/\tau_j$
118,5	1,780	3,002	0,02569	0,125	0,1183	0,2172
139,2	1,705	2,8752	0,03261	0,170	0,1484	0,2197
153,9	1,654	2,7892	0,03797	0,200	0,1661	0,2286
168,0	1,606	2,7083	0,04358	0,238	0,1892	0,2304
175,0	1,581	2,6661	0,04678	0,263	0,2048	0,2284
182,6	1,554	2,6206	0,05045	0,288	0,2196	0,2298
191,5	1,527	2,5750	0,05414	0,325	0,2419	0,2238
203,7	1,480	2,4958	0,06160	0,375	0,2707	0,2276
217,6	1,429	2,4098	0,07047	0,438	0,3059	0,2304
226,2	1,395	2,3524	0,07706	0,488	0,3342	0,2305
242,8	1,318	2,2226	0,09441	0,600	0,3967	0,2380
253,5	1,262	2,1282	0,10926	0,688	0,4451	0,2455
275,1	1,118	1,8853	0,15874	0,925	0,5745	0,2763
298,9	0,815	1,3744	0,35175	1,500	0,8938	0,3936

Tableau III.9

Temps d'Enskog et coefficients de rugosité dans NOF_3

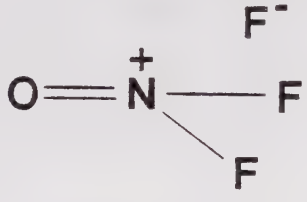
La cause principale de cette déviation tient à la forme du potentiel intermoléculaire et aussi au fait que l'approximation des chocs binaires non corrélés n'est certainement plus valable quand la densité devient faible.

Plus que la valeur absolue du coefficient de rugosité, ce qui semble avoir une signification physique, c'est le rapport de cette grandeur à sa valeur limite. Pour NOF_3 :

$$a_{lim} = \frac{1}{1 + 4I/\sigma^2 m}$$

NOF_3 n'étant pas rigoureusement sphérique nous avons pris une valeur moyenne du moment d'inertie, soit $1,50.10^{-38}$ g.cm^2, ce qui conduit à $a_{lim} = 0,85$ et un rapport $\frac{a(T)}{a_{lim}} = 0,27$.

Pour d'autres composés étudiés, ce rapport est plus élevé, voisin de 0,7. Dans le cas de NOF_3, cette valeur est particulièrement faible. Ceci laisserait supposer que cette molécule est très lisse dans ses collisions, plus lisse encore que des molécules dont la structure statique est plus proche d'une sphère (CF_4 et SF_6). Ce point est particulièrement troublant, et difficile à expliquer. On peut tenter une interprétation qui semble confirmée par les calculs d'orbitales moléculaires de Olsen et al. [144]. On remarque que ce composé ne peut pas avoir des liaisons purement covalentes puisqu'il faudrait envisager une valence de 5 pour l'azote !! Il est donc raisonnable d'admettre une structure à caractère ionique. Christe et al. [145] ont montré qu'une telle structure était envisageable sur NOF_3 et sur l'espèce isoélectronique CF_3O^-



On est amené à considérer alors, pour cette molécule, une délocalisation des électrons des doublets du fluor et peut être de l'oxygène sur l'ensemble de la molécule. L'aspect du nuage électronique extrême peut être, dans un pareil cas, très sphérique. Pour des molécules comme CF_4 et SF_6 la forte électronégativité du fluor tend à créer un nuage plus globulaire centré sur chaque atome de fluor. La stabilisation de la molécule n'étant pas liée à une structure mésomère résonnante, le nuage électronique externe peut alors présenter des "bosses" au niveau des fluors et ainsi contribuer à une rugosité plus élevée.

III.C.1.2.3. Interaction dipolaire de transition

Pour NOF_3 trois raies sont susceptibles, de par leur grande activité infrarouge, de présenter la structure particulière à cette interaction. Il s'agit de ν_1, ν_2 et ν_4. Or nous avons déjà noté que ν_1 est fortement perturbée par la raie $2\nu_4$. La figure III.C.22 montre la forme des raies ν_2 et ν_4 près du point triple (118 K), la structure est très apparente dans les deux cas. Nous avons vérifié l'accord

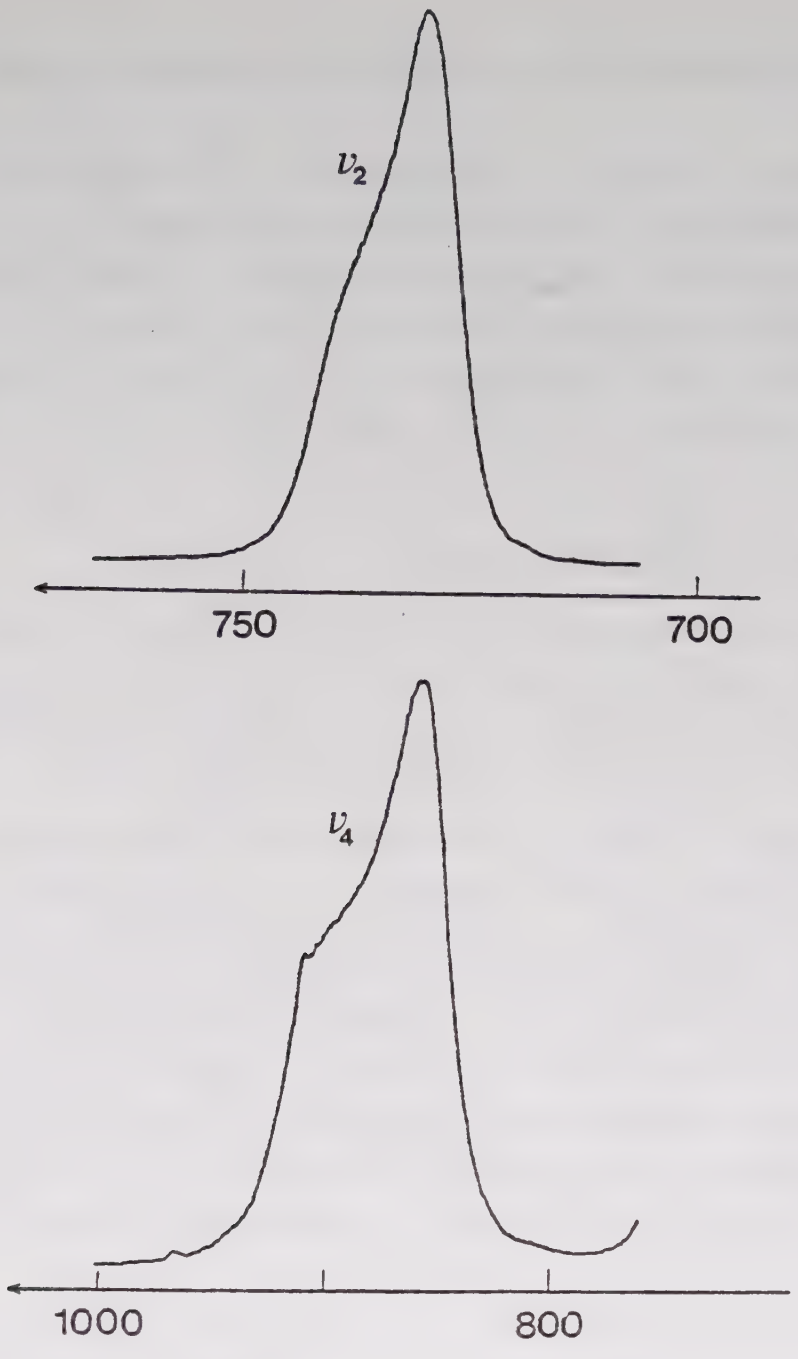


Fig. III.C.22 - Structure asymétrique dans le profil des raies perturbées par le couplage dipolaire de transition

entre l'élargissement de la raie et la formule de Haas et Hornig [66].

Pour la raie ν_4 la figure III.C.23 montre en trait plein la courbe théorique telle que définie par Haas et al.. Les traits verticaux montrent la plage dans laquelle on peut raisonnablement estimer la séparation des modes LO-TO. La figure III.C.24 présente les spectres à trois températures et les flèches indiquent l'élargissement théorique. La courbe théorique se trouve systématiquement dans la partie haute des barres d'erreurs, ceci est en accord qualitatif avec la prédiction de Lynden Bell [68] selon laquelle la formule de Haas surestime la séparation des modes.

Dans l'ensemble l'accord est très bon et permet, tout comme dans les cas déjà envisagés dans la littérature (CF_4 [65], NF_3 [146], SiF_4 [62]) de considérer que les structures observées sont effectivement liées au couplage dipolaire de transition.

Pour la raie ν_2 la courbe n'est pas présentée parce que dès les températures les plus basses (~ 150 K) la structure disparaît : la raie ν_2 de symétrie a_1 a une dégénérescence d = 1 ce qui rétrécit fortement la séparation LO-TO par rapport à ν_4 (d = 3). Cette raie étant étroite dès les basses températures (12 cm^{-1} à 118 K), la contribution rotationnelle à la largeur du spectre n'est plus négligeable. L'interaction dipolaire conduisant à une structure non polarisée peut expliquer que même sur le spectre I_{VV} une contribution rotationnelle peut dès les basses températures masquer la structure LO-TO.

Nous ne pouvons pas en l'état actuel des théories espérer déduire plus de renseignement de ce couplage. Seule une étude en fonction de la densité du liquide à température constante, pourrait apporter des informations supplémentaires. La compressibilité des liquides est très faible et des pressions de l'ordre de quelques dizaines de kilobars sont nécessaires pour faire varier ρ. Notre appareillage n'est pas adapté à ce genre de mesures.

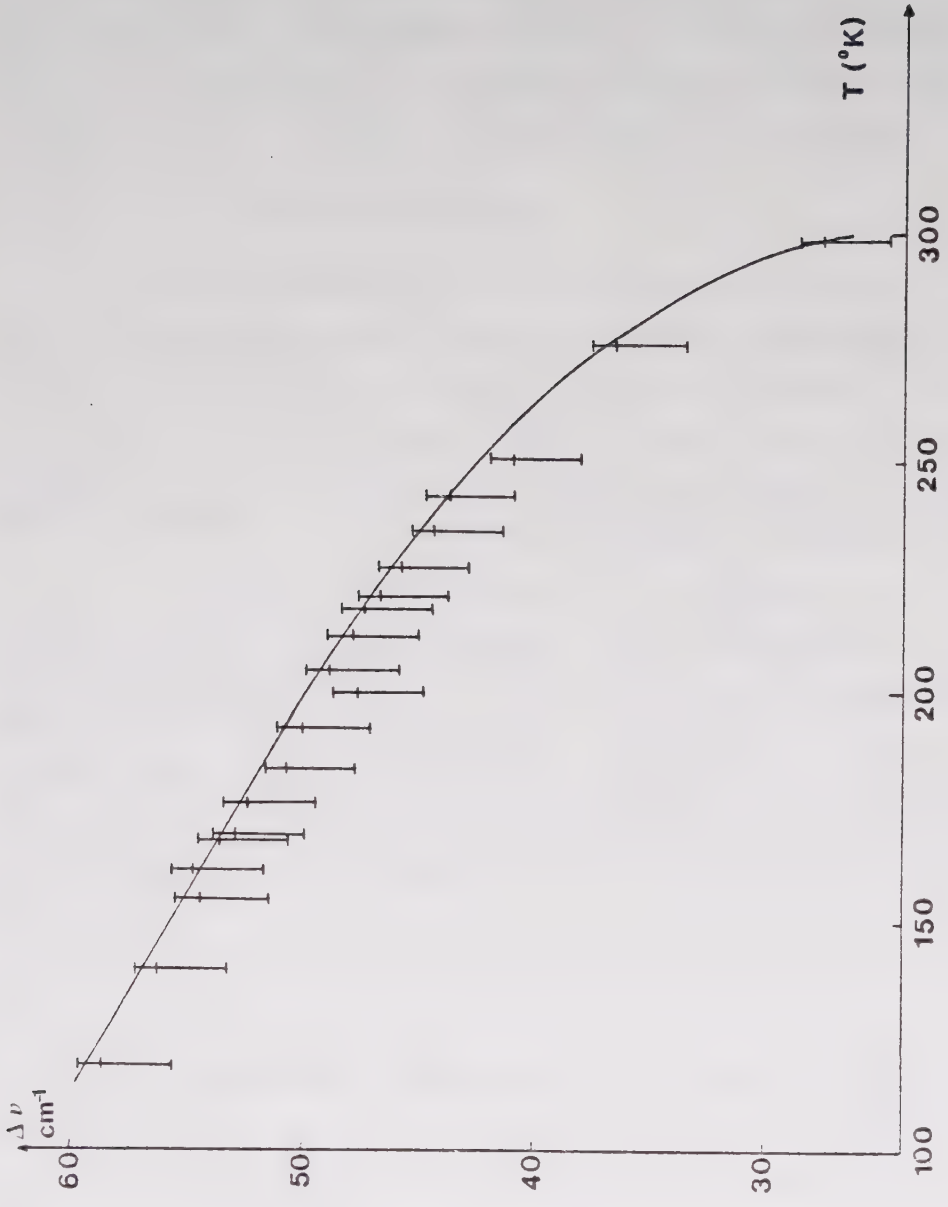


Fig. III.C.23 - Evolution de la séparation LO-TO de la raie ν_4 avec la température

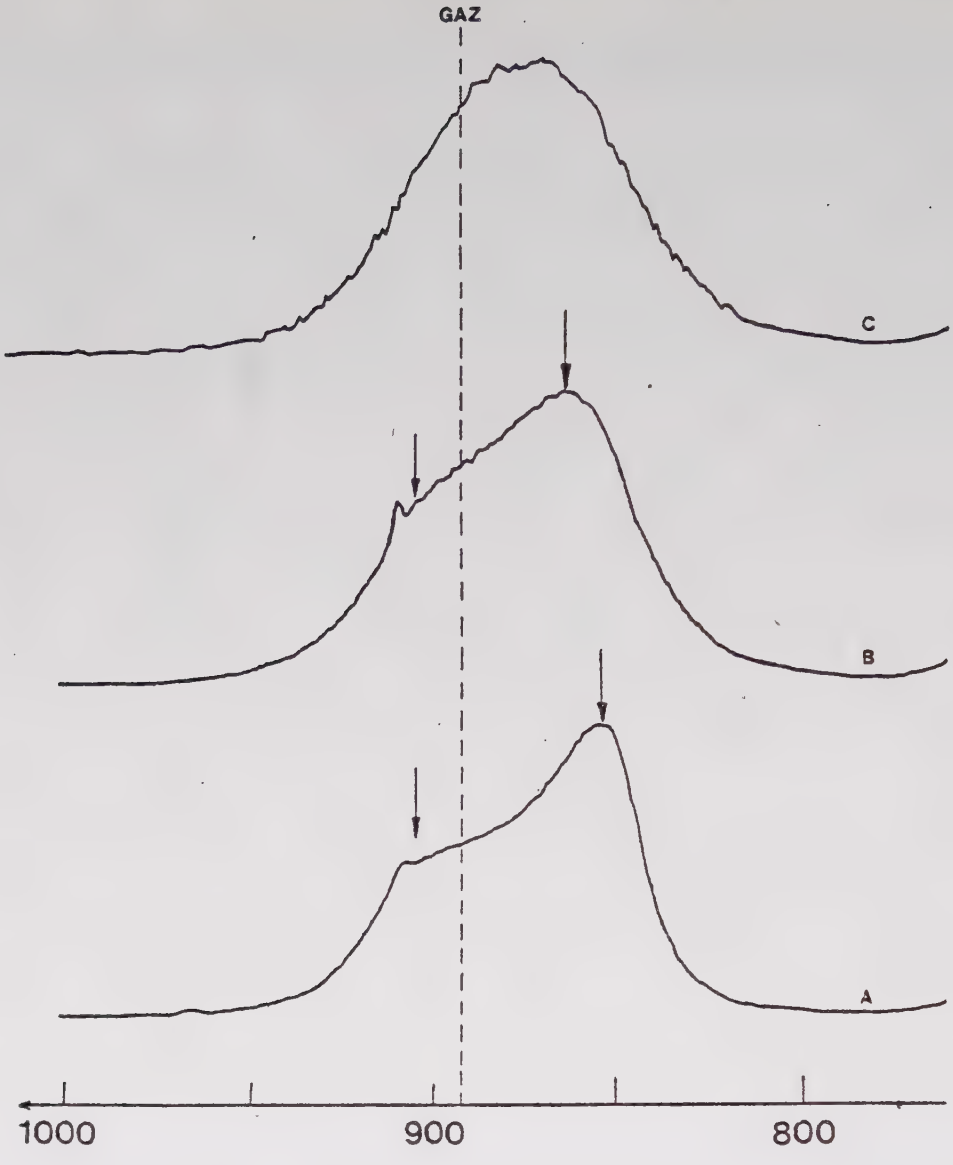


Fig. III.C.24 - Evolution du profil de la raie ν_4 avec la température

(A : 118 K ; B : 204 K ; C : 299 K)

III.C.2. PF_3

Nous présentons et interprétons les résultats de l'étude des spectres de diffusion Raman de PF_3 en phase liquide. Les spectres ont été enregistrés d'une part en phase liquide de 125 K à 265 K, d'autre part en phase gazeuse à 298 K sous 3 bars. Les résultats de la phase liquide doivent être interprétés après une étude préliminaire de la phase gazeuse. Fort heureusement les données étaient suffisantes dans la littérature et seules les contributions relatives des composantes $\Delta K = \pm 1$ et $\Delta K = \pm 2$ restaient à déterminer.

III.C.2.1. Spectres du gaz

L'équipement utilisé dans cette étude est identique à celui utilisé pour NOF_3. Seule une protection supplémentaire a été adoptée à cause de l'extraordinaire toxicité du composé : une jupe en acier munie de quatre fenêtres a été disposée autour de la cellule. Un pompage dans l'enceinte entourant la cellule permettait en cas de fuite d'évacuer le gaz à l'extérieur de la salle d'expérimentation.

La seule raie dépolarisée utilisable pour l'étude des rotations dans le liquide est ν_4. Nous avons ajusté les paramètres δ_1 et δ_2 pour obtenir le meilleur accord possible entre la raie expérimentale et le spectre quantique de rotation (Fig. III.C.25). Les proportions $\delta_1/\delta_2 = 30/70$ conduisent à des largeurs de spectre identiques. La structure rotationnelle au centre de la bande ne peut pas être reproduite fidèlement.

III.C.2.2. Profil des raies en phase liquide

Nous avons observé les quatre raies fondamentales citées dans la partie bibliographique, les figures III.C.26 à III.C.28 montrent ces raies près du point triple (125 K). Nous notons que les raies ν_1 et ν_3 sont fortement imbriquées, et possèdent toutes deux des activités infrarouges très importantes. Un fort couplage de Coriolis du second ordre est connu entre ces modes. Nous sommes là en présence d'un cas particulièrement défavorable puisqu'aucun modèle, à l'heure actuelle, n'est susceptible de rendre compte du profil de raies possédant toutes ces perturbations. Nous ne nous intéresserons donc aux mouvements de réorientation que par l'intermédiaire des modes ν_2 (a_1) et ν_4 (e).

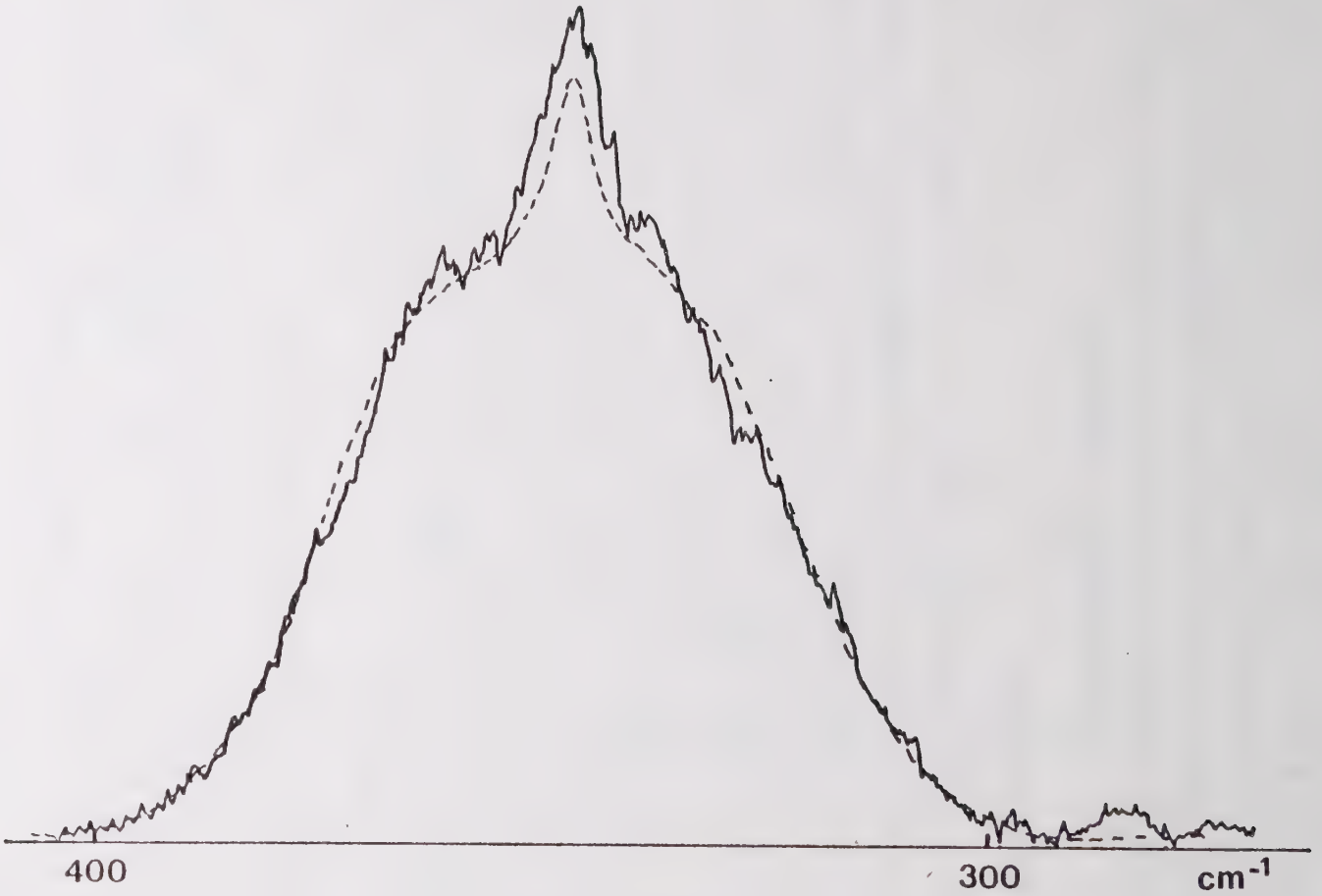


Fig. III.C.25 - Ajustement du spectre théorique (30% $\Delta K = \pm 1$; 70% $\Delta K = \pm 2$) au spectre expérimental de la raie ν_4 de PF_3

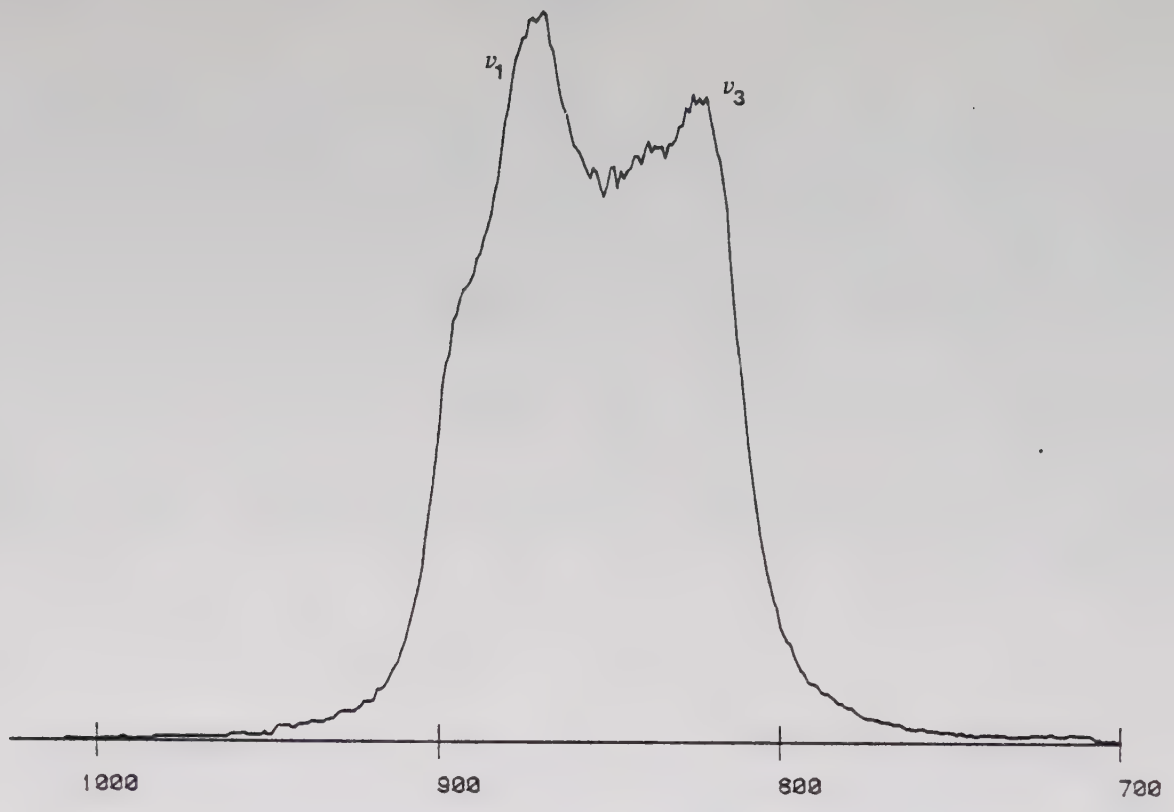


Fig. III.C.26 - Raies Raman ν_1 et ν_3 de PF_3

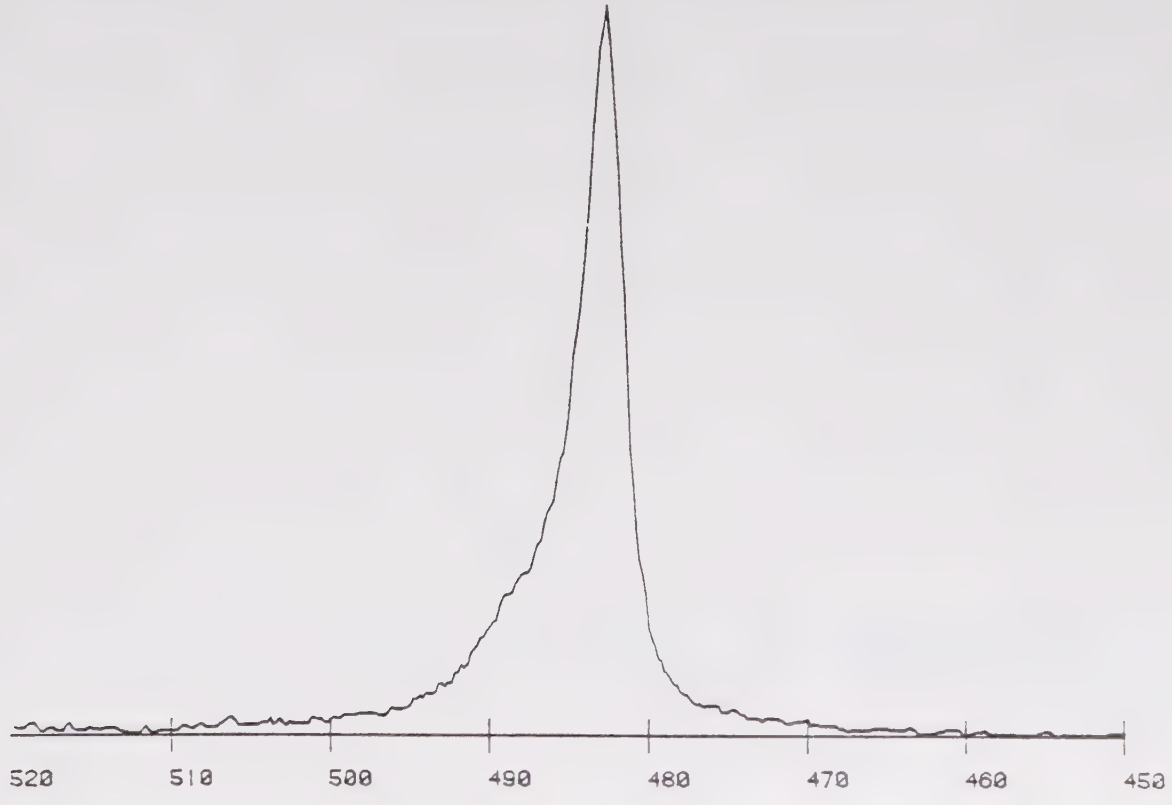


Fig. III.C.27 - Raie Raman ν_2 de PF_3

Nous avons adopté une procédure de dépouillement des spectres analogue à celle déjà utilisée pour NF_3 [146] : à basse température, lorsque la molécule se réoriente par petits angles, le modèle de Debye peut être considéré comme une bonne approximation. Le spectre anisotrope de la raie ν_2 a alors une largeur :

$$\Gamma_{\nu_2} = 6\omega_\perp \tau_\perp^*$$

Dans la même approximation le spectre de la raie ν_4 a une largeur définie par :

$$\Gamma_{\nu_4} = f\left\{\delta_1, \Gamma_1(\tau_\perp, \tau_{/\!/}), \delta_2, \Gamma_2(\tau_\perp, \tau_{/\!/})\right\}$$

Nous donnons dans l'annexe II le principe du calcul de $\tau_{/\!/}^*$ à partir de tous les coefficients de cette formule.

Dans le cas de NF_3 nous avions fait deux hypothèses successives concernant la relaxation de vibration :

1) Contribution négligeable dans le profil de la raie ν_4.

2) Contribution de cette relaxation en considérant que la largeur déterminée à partir du spectre isotrope de la raie ν_2 constituait une limite supérieure pour ν_4.

Ici, il nous est difficile de déterminer une largeur vibrationnelle sur la raie ν_2 de PF_3. En effet, il nous faudrait déconvoluer le spectre I_{VV} de cette raie pour en extraire la fonction d'appareil et ne conserver que le profil vibrationnel. Or nous avons vu que la fonction d'appareil est légèrement plus large que la résolution du spectromètre. Il s'en suit que la fonction d'appareil a sensiblement la même largeur (1,2 cm^{-1}) que le spectre isotrope (1,5 cm^{-1}). La contribution vibrationnelle que l'on pourrait déterminer par cette méthode serait donc entachée d'une erreur énorme. D'autre part cette valeur étant faible (on peut l'estimer raisonnablement à quelque 0,3 à 0,5 cm^{-1}) elle est tout à fait négligeable dans le profil de la raie ν_4 (~ 7,3 cm^{-1}).

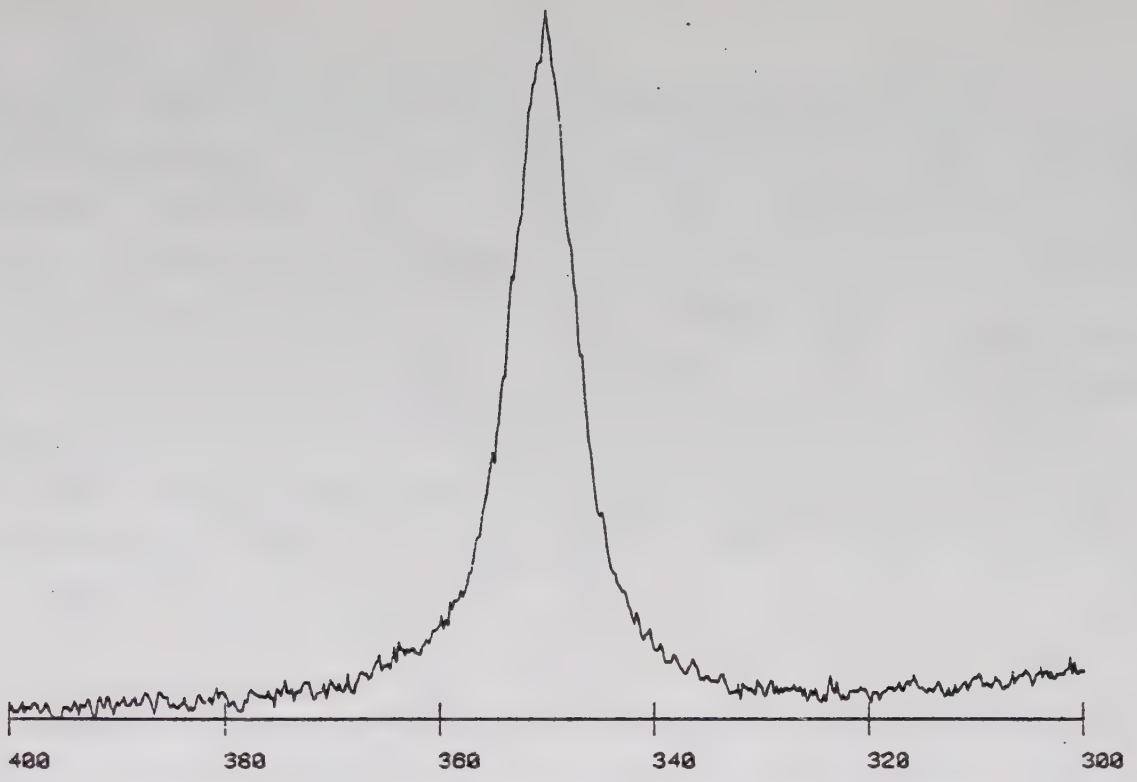


Fig. III.C.28 - Raie Raman ν_4 de PF_3

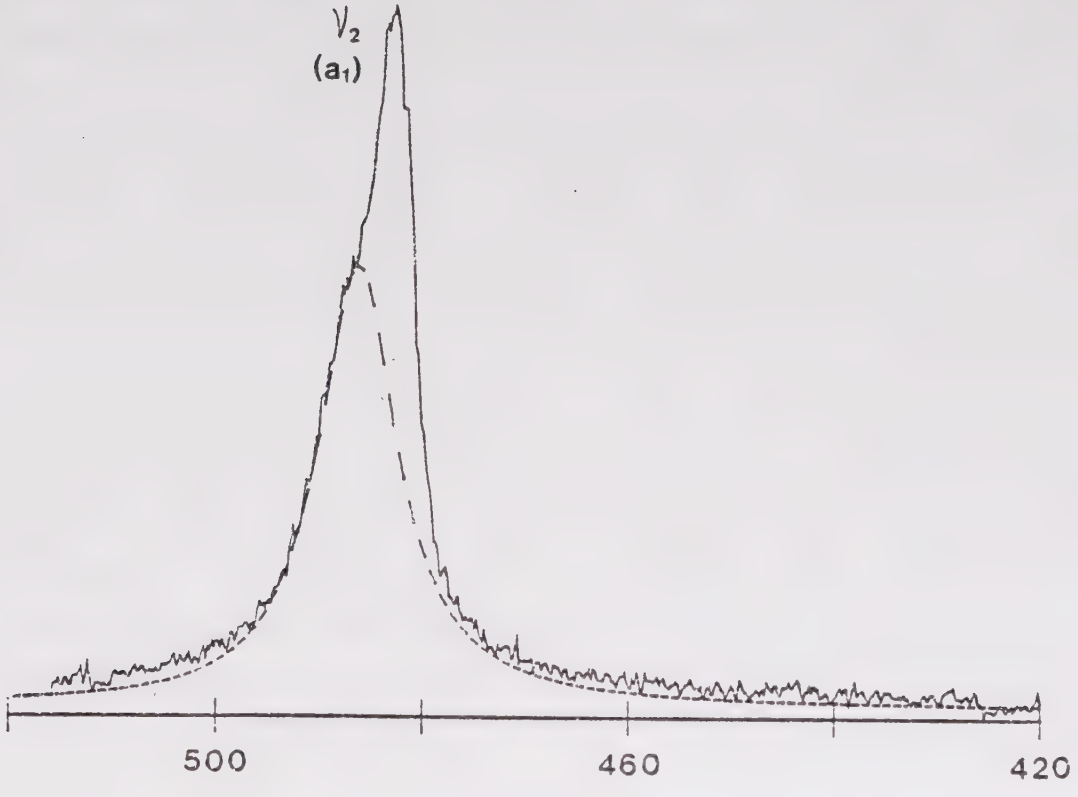


Fig. III.C.29 - Ajustement du spectre anisotrope de ν_2 au spectre J de Gordon

La méthode d'ajustement du spectre dépolarisé de la raie ν_2 est la suivante : nous avons vu pour NOF_3 que les spectres I_{vh} des raies polarisées présentent des fuites de polarisation imputables essentiellement à l'imperfection des fenêtres du cryostat. Les spectres de PF_3 n'échappent pas à ce problème. On note que le spectre I_{vh} est légèrement décalé du spectre I_{vv}, ce qui semble indiquer des corrélations d'orientation entre les molécules. La présence de cette fuite de polarisation décalée rend difficile la détermination de la largeur de la composante anisotrope. Nous avons donc d'abord calculé le spectre dans le modèle J qui s'ajuste au mieux à la partie haute fréquence du spectre anisotrope. Puis à partir de la largeur de ce spectre nous avons déterminé dans le modèle de Debye le coefficient $\tau_\perp^*$ (Fig. III.C.29). Cette démarche permet de déterminer avec une meilleure précision la largeur du spectre anisotrope et même de vérifier que l'hypothèse de la validité du modèle de Debye est raisonnable. Si nous nous trouvons dans un domaine de diffusion rotationnelle par angle suffisamment petit, la valeur du temps τ_j^* dans le modèle de Gordon doit être identique à celle de $\tau_\perp^*$ dans le modèle de Debye. Pour les spectres enregistrés à 125 K, nous avons déterminé $\tau_j^*(\nu_2) = 0{,}125$ rd et $\tau_\perp^* = 0{,}117$ rd. Les valeurs des temps sont très proches bien que le temps dans le modèle J soit déjà légèrement supérieur au temps de Debye comme le laisse prévoir la théorie quand l'angle moyen de rotation des molécules entre chaque collision n'est plus très petit (une valeur limite pour la validité du modèle de Debye se situe justement vers 0,100 à 0,150 rd).

Nous avons reporté le temps $\tau_\perp^*$ ainsi déterminé dans l'expression de la largeur de la raie ν_4 ($\Gamma = 7{,}3$ cm^{-1}) et nous avons déterminé $\tau_{/\!/}^* = 0{,}170$. Il aurait fallu pouvoir mener cette comparaison de $\tau_\perp^*$ et $\tau_{/\!/}^*$ sur une plage de température étendue. Malheureusement dès 125 K nous nous trouvons à la limite de la validité du modèle de Debye. Cette méthode est actuellement la seule disponible pour chiffrer l'anisotropie de réorientation et son application en dehors de ses limites de validité conduirait à des résultats dénués de signification.

A plus haute température (265 K) nous avons ajusté le spectre I_{vh} de ν_2 et la raie ν_4 calculés dans le modèle J, aux spectres expérimentaux.

Nous avons déterminé les valeurs de τ_j^* reproduisant le mieux les spectres expérimentaux : $\tau_j^*(\nu_2) = \tau_j^*(\nu_4) = 1,10$. Une valeur aussi élevée est entachée d'une erreur importante (~ 10%). Ainsi aux hautes températures la molécule a un mouvement quasiment isotrope puisque les angles moyens de rotation sont les mêmes suivant l'axe principal et un axe perpendiculaire. Pour la température la plus basse le résultat est très surprenant : le rapport $\tau_\perp^*/\tau_{/\!/}^* = 0,70$ semble indiquer une faible anisotropie de réorientation. Si l'on compare cette valeur à celle de NF_3 (0,22 à 0,46), la molécule de PF_3 tournerait plus librement. Ceci est en contradiction avec les données physico-chimiques dont nous disposons.

D'après les moments d'inertie :

$$NF_3\ [147]\ \begin{cases} I_{/\!/} = 144.10^{-40}\ g.cm^2 \\ I_\perp = 78,55.10^{-40}\ g.cm^2 \end{cases} \qquad PF_3\ [99]\ \begin{cases} I_{/\!/} = 183.10^{-40}\ g.cm^2 \\ I_\perp = 108.10^{-40}\ g.cm^2 \end{cases}$$

les coefficients d'anisotropie $\beta = (I_{/\!/} - I_\perp)/I_{/\!/}$ s'établissent à :

$$\beta_{NF_3} = -0,45 \qquad \beta_{PF_3} = -0,42\ .$$

Ces valeurs sont tout à fait comparables et ne sauraient expliquer cette différence dans le comportement dynamique des composés.

En l'absence de calcul de type CNDO sur les molécules de NF_3 et de PF_3 nous ne pouvons pas savoir si la couche externe des électrons présente un caractère plus isotrope dans l'un des produits. La substitution de l'azote par le phosphore conduit à l'intervention d'orbitales 3p sur l'atome central dont l'étendue spatiale est plus grande que l'orbitale 2p. Ceci se voit d'ailleurs sur la géométrie de la molécule PF_3. Le volume occupé par la paire libre du phosphore étant plus grand que pour l'azote, les atomes de fluor sont repoussés, ce qui tend à refermer l'angle du "parapluie" PF_3. La différence d'électronégativité entre P et N conduit à l'élongation de la liaison PF par rapport à NF :

$\widehat{FNF} = 102°$ [147] $\qquad$ $\widehat{FPF} = 96°$ [99]

N-F = 1,371 Å $\qquad$ P-F = 1,56 Å

On ne peut toutefois admettre une plus grande isotropie du nuage électronique de PF_3 par rapport à NF_3 puisque le moment dipolaire permanent de PF_3 (1,2 D [147]) est beaucoup plus important que pour NF_3 (0,235 D [86]).

Ces deux molécules tournent à des vitesses voisines suivant l'axe principal pour des températures comparables (quelques degrés au-dessus du point triple) : $\tau^*_{//}(NF_3) = 0,106$ rd, $\tau^*_{//}(PF_3) = 0,170$ rd. La différence vient de la plus grande facilité pour PF_3 à basculer perpendiculairement à l'axe principal : $\tau^*_{\perp}(NF_3) = 0,04$ rd, $\tau^*_{\perp}(PF_3) = 0,117$ rd. Les densités de NF_3 (1,53 [86]) et de PF_3 (1,6 [94]) au point d'ébullition, ne conduisent pas à des volumes moléculaires très différents. On ne peut donc pas envisager un effet de cage plus faible pour PF_3, susceptible de faciliter les rotations perpendiculairement à l'axe principal. N'observant pas de complexe dans les spectres de NF_3 ou de PF_3 ce phénomène ne peut pas être invoqué.

Un autre fait troublant vient renforcer cette anomalie de comportement : le spectre I_{VV} de la raie ν_2 de PF_3 est décalé du spectre I_{Vh}. Ceci indique une corrélation d'orientation dans le liquide. On s'attend donc à une forte anisotropie liée au couplage des molécules voisines dans la rotation. Le comportement est très exactement inverse.

Il s'agit là d'un résultat insolite déduit de données expérimentales fiables. Les données physico-chimiques de PF_3 ne pouvant pas l'expliquer, nous devons admettre qu'il y a une faille dans l'exploitation des spectres. Doit-on imputer ce comportement à l'imperfection des modèles ou à leur mauvaise application ? Il est à craindre que l'erreur ait deux sources sans qu'il soit possible d'en chiffrer les importances relatives : i) une erreur expérimentale liée à l'impossibilité d'obtenir des spectres I_{Vh} purs sans composante I_{VV} ; ii) une erreur liée aux trop grosses approximations dans les hypothèses de base des modèles. Ceux-ci supposent des collisions dont la durée est très courte devant le temps de rotation libre. Il s'agit d'une approximation valable aux faibles densités. Nous sommes ici dans un cas où la molécule est encagée dans une "matrice" dont les dimensions sont voisines de son diamètre de collision. On note que PF_3 a des dimensions supérieures à NF_3, d'autre part sa densité est supérieure à ce que le rapport des masses de PF_3 à NF_3 laisserait

supposer pour PF_3, si les densités microscopiques étaient identiques. Le volume de la cage de PF_3 est donc proportionnellement plus petit que pour NF_3. L'approximation des collisions instantanées est certainement beaucoup plus hardie pour PF_3. Dans quelles mesures cela contribue-t-il à la mise en défaut des modèles ? La réponse n'est pas aisée.

III.C.3. SF_6 dissous dans l'oxygène et le krypton liquides

La procédure pour déterminer les fractions molaires de SF_6 dissous dans le solvant a toujours été la même et sera utilisée pour l'étude de CF_4 dans l'argon.

Une quantité de SF_6 est piégée à la température de l'azote liquide dans la bombe à gaz de la rampe haute pression du cryostat. Cette quantité est définie par une variation de pression $\Delta P_{soluté}$ dans le volume V_o de la rampe. La pression $\Delta P_{soluté}$ est mesurée par un manomètre à membrane de haute précision (0,3%). La bombe à gaz est alors refermée et la rampe vidée et rincée au gaz solvant (O_2 ou Kr). Une quantité $V_o \Delta P_{solvant}$ de gaz est alors piégée dans la bombe à gaz toujours à l'azote liquide. Le mélange se fait par réchauffement à la température ambiante. Cette méthode présente deux avantages :

1) Il n'est pas nécessaire de connaître le volume de la rampe de remplissage puisque la fraction molaire pour des solutions diluées est donnée en bonne approximation par le rapport :

$$\frac{\Delta P_{soluté}}{\Delta P_{soluté} + \Delta P_{solvant}}$$

2) La tension de vapeur du soluté à la température de l'azote liquide étant de l'ordre de quelques 10^{-3} ou 10^{-4} torrs, il ne risque pas d'y avoir diffusion de quantités notables de soluté dans la rampe lors du piégeage du solvant.

La plage de température étudiée dépend de la concentration en soluté puisque sa précipitation ou la cristallisation du mélange dépend de la fraction molaire du soluté. La température la plus basse pour chaque concentration a été déterminée par observation avec un

microscope, de la solution. Nous avons systématiquement travaillé à partir de quelques degrés au-dessus de la température où des microcristaux apparaissaient.

A haute température l'effet de faible densité vient s'ajouter à la faible concentration en soluté du mélange, pour rendre les spectres très peu intenses et souvent inexploitables.

Nous nous sommes donc intéressés aux mélanges suivants :

SF_6/O_2 $\quad 80\ K < T < 130\ K \quad c = 5.10^{-3}$ f.m.

SF_6/Kr
- $116\ K < T < 170\ K \quad c = 5.10^{-3}$ f.m.
- $121\ K < T < 194\ K \quad c = 1{,}5.10^{-2}$ f.m.
- $142\ K < T < 185\ K \quad c = 5.10^{-2}$ f.m.
- $157\ K < T < 200\ K \quad c = 10^{-1}$ f.m.

On notera que malgré l'idée communément admise selon laquelle la diffusion Raman spontanée est mal adaptée aux études en faible concentration, nous avons réussi à enregistrer des spectres très convenables à des concentrations très faibles. Il faut toutefois signaler que de tels spectres ne peuvent être obtenus qu'avec des vitesses d'enregistrement très faibles (1 cm^{-1}/mn). Des exemples sont présentés sur les figures III.C.30 à III.C.32.

Les spectres ont été enregistrés systématiquement sur les raies ν_2 (642 cm^{-1}) et ν_5 (523 cm^{-1}). La figure III.C.33 montre un ajustement obtenu pour ces raies par le modèle J de Gordon. Nous nous limiterons à ce seul exemple et ne présenterons pas les quelques soixante spectres ainsi ajustés. Nous avons noté une parfaite concordance dans les valeurs des τ_j^* déduits des raies ν_2 et ν_5 pour toutes les concentrations et toutes les températures. Ce résultat n'a rien de surprenant puisque cette molécule est parfaitement sphérique. Nous avons rassemblé dans le tableau III.10 l'ensemble des valeurs ainsi déterminées.

Pour les calculs dans le modèle de sphères dures rugueuses nous avons assimilé la densité du mélange à celle du solvant pur. Cette approximation est justifiée par le fait que d'une part nous sommes en solution diluée et d'autre part SF_6 est très sphérique, non polaire et est connu pour n'avoir que peu d'interaction intermolécu-

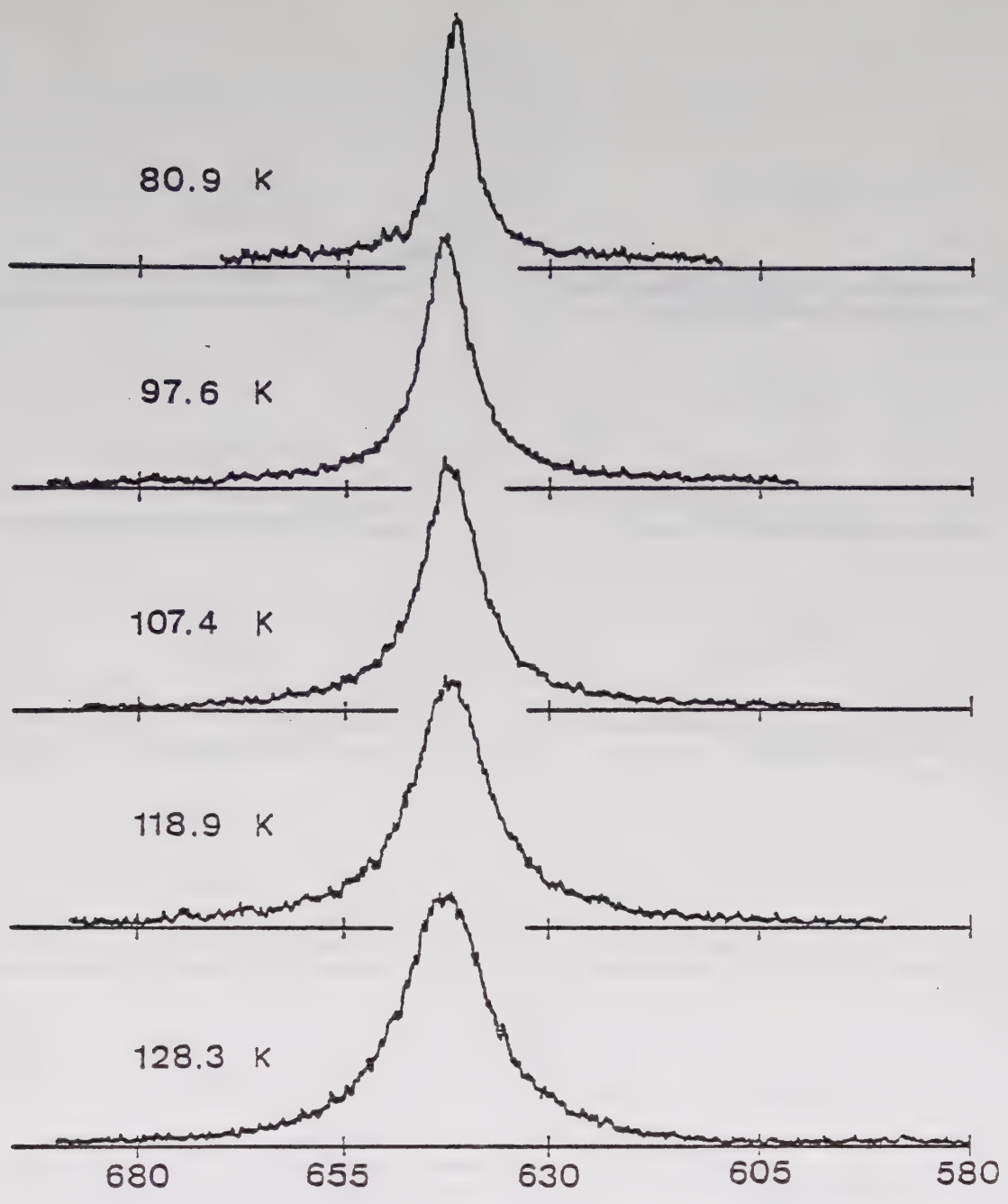


Fig. III.C.30 - Spectres de la raie ν_2 de SF_6 dans l'oxygène liquide, c = 5.10^{-3} f.m.

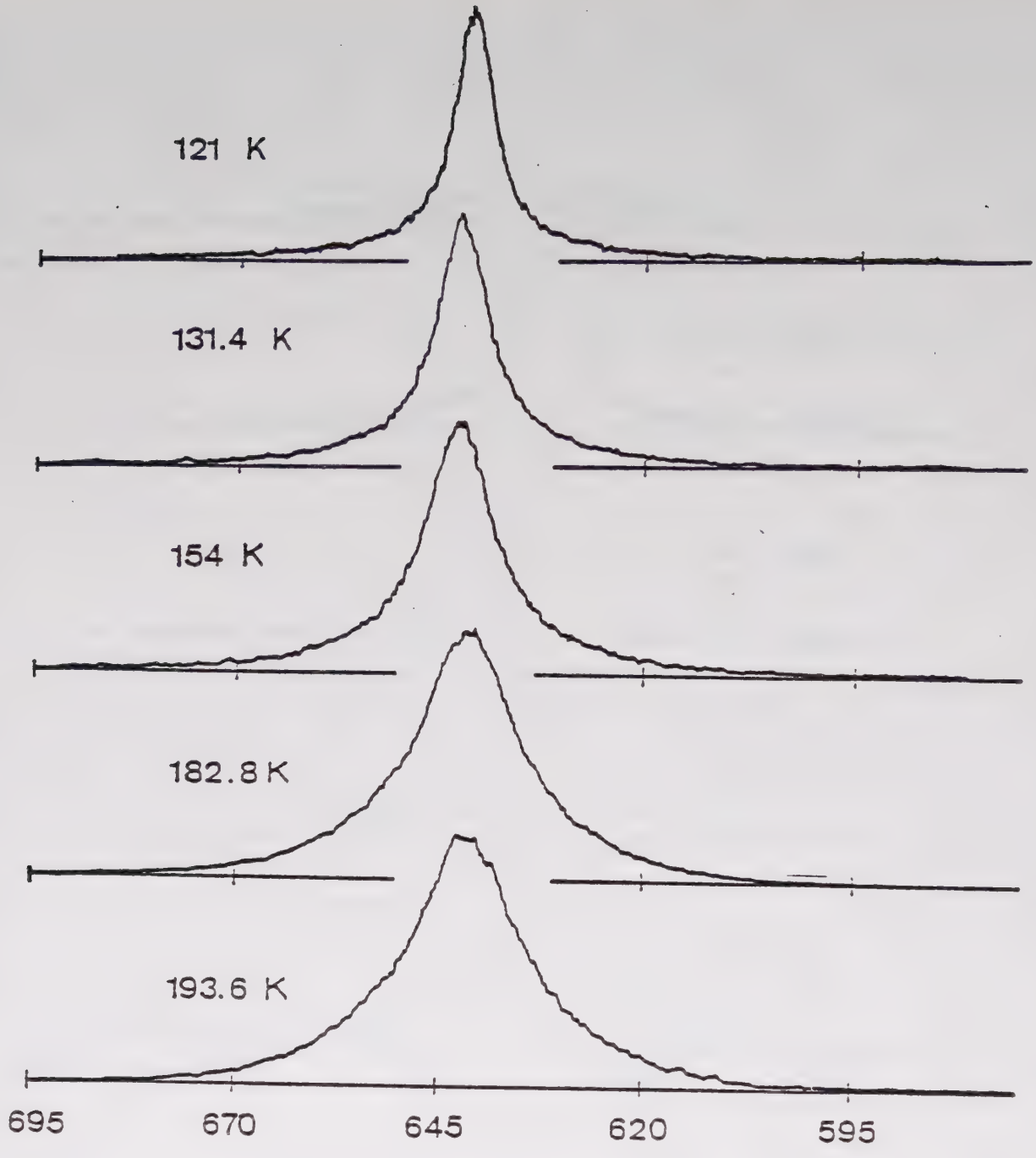


Fig. III.C.31 - Spectres de la raie ν_2 de SF_6 dans le krypton liquide, c = $1,5.10^{-2}$ f.m.

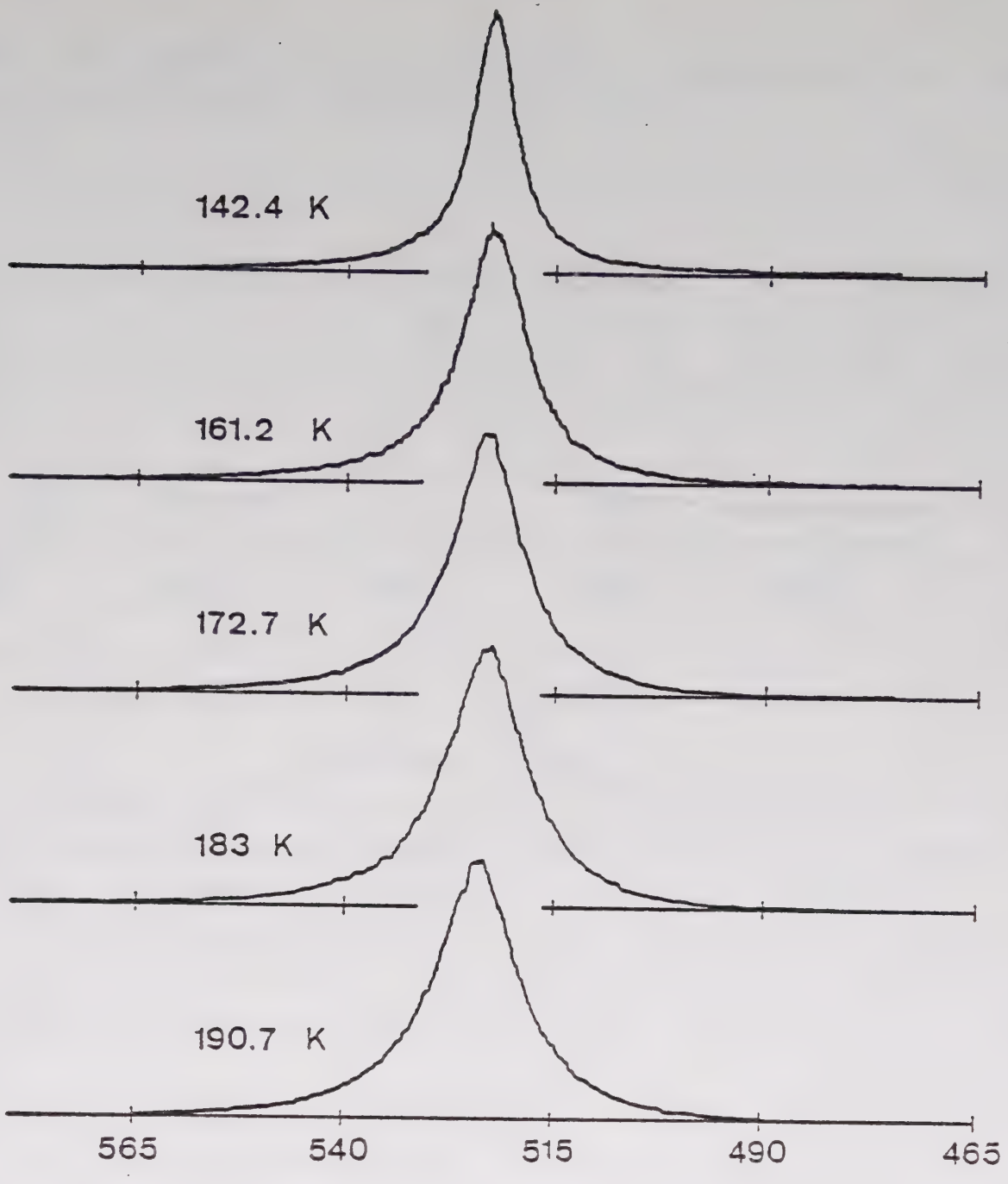


Fig. III.C.32 - Spectres de la raie ν_5 de SF_6 dans le krypton liquide, c = 5.10^{-2} f.m.

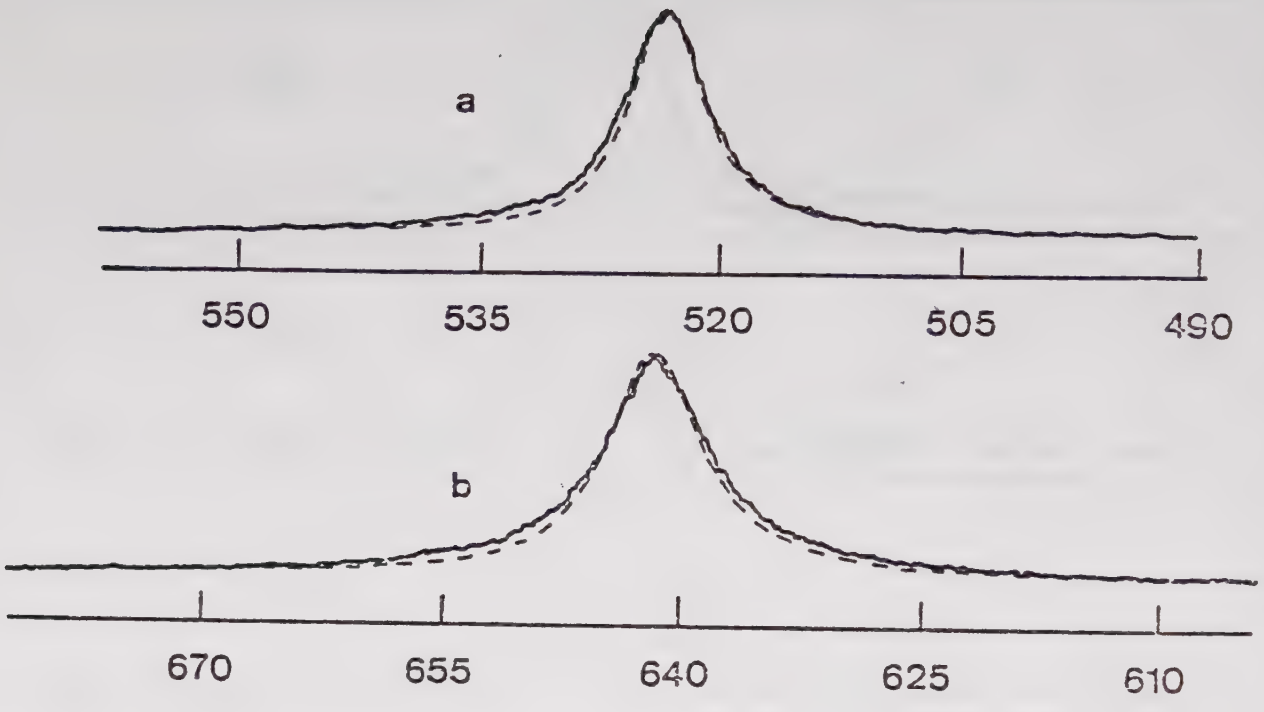


Fig. III.C.33 - Ajustement des spectres expérimentaux de ν_5 (a) et ν_2 (b) aux spectres J de Gordon

laire : ce composé est souvent assimilé à un gaz parfait [115]. Nous avons donc calculé les coefficients de rugosité.

O_2		Kr							
5.10^{-3} f.m.		5.10^{-3} f.m.		$1,5.10^{-2}$ f.m.		5.10^{-2} f.m.		1.10^{-1} f.m.	
T (K)	τ_j^* (rd)	T (K)	τ_j^* (rd)	T (K)	τ_j^* (rd)	T (K)	τ_j^* (rd)	T (K)	τ_j^* (rd)
80,9	0,10	116,1	0,10	121,0	0,14	142,5	0,19	157,2	0,22
97,6	0,18	124,6	0,14	131,4	0,17	146,5	0,20	162,7	0,23
107,4	0,22	137,8	0,17	154,0	0,22	153,1	0,23	174,6	0,28
118,9	0,27	145,7	0,20	164,7	0,26	161,2	0,26	182,9	0,31
125,6	0,34	154,0	0,22	182,8	0,36	172,8	0,33	193,5	0,35
128,3	0,36	169,5	0,27	193,6	0,41	184,2	0,38	200,1	0,40

Tableau III.10

Temps de corrélation du moment angulaire pour SF_6 dissous dans l'O_2 et le Kr.

Dans le cas de solutions très diluées (5.10^{-3} M) nous pouvons négliger la contribution des chocs homogènes ($a_{ii}\Gamma_{ii}$) de sorte que l'expression (II.A.58) se résume à :

$$\tau_J^{-1} + a_{ij}\,\tau_{E_{ij}}^{-1}$$

Nous présentons sur la figure III.C.34 la valeur du coefficient a_{ij} obtenu pour SF_6 pur [+] pour SF_6 dans le krypton [Δ] et dans l'oxygène [□], en fonction de ρ/ρ_c. On note que malgré la forte dilution de SF_6 le facteur ρ/ρ_c prend des valeurs élevées pour les mélanges. Ceci est normal puisque dans le terme des chocs hétérogènes intervient la densité du solvant.

Deux remarques peuvent être faites concernant cette figure :

1) Comme pour NOF_3 (§ III.C.1) le coefficient de rugosité du liquide pur croît quand ρ/ρ_c devient inférieur à environ 2, les explications données alors restent valables.

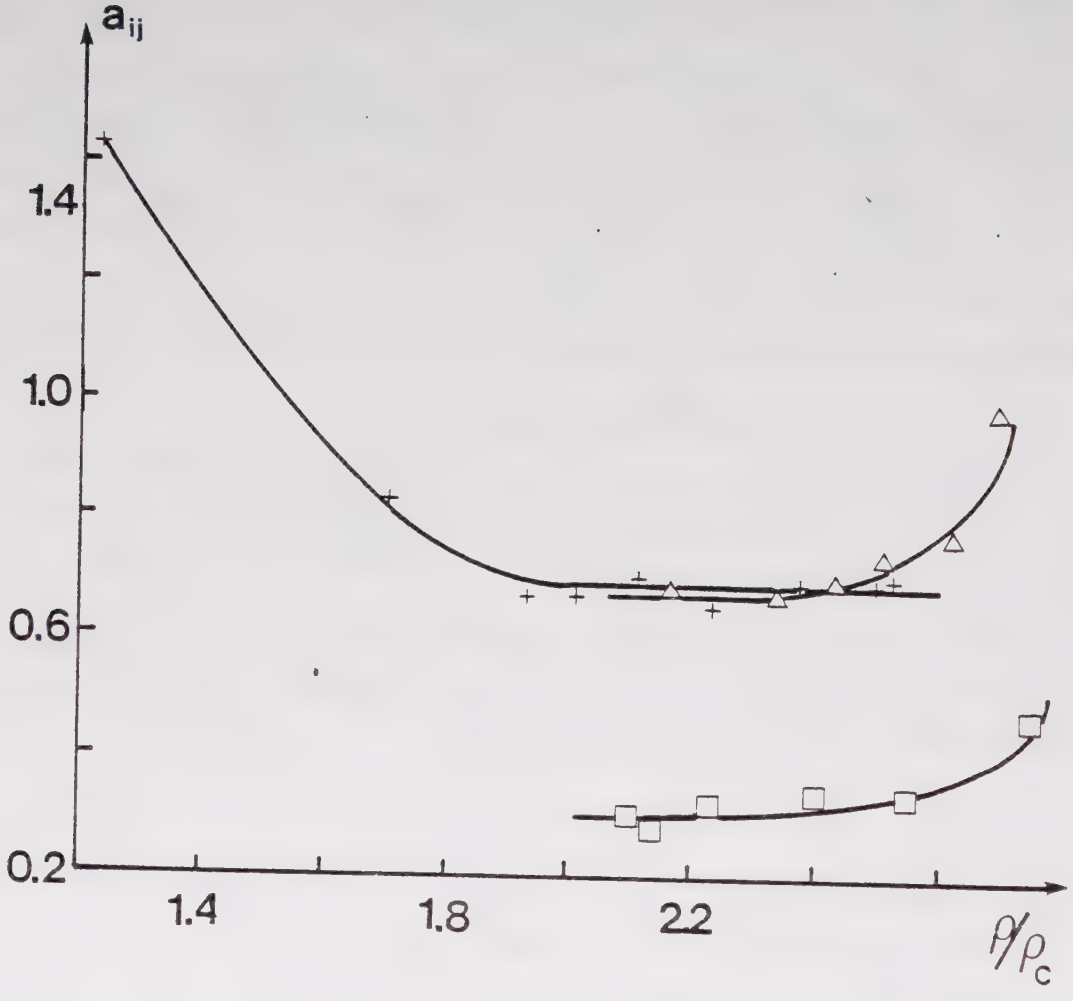


Fig. III.C.34 - Evolution, avec la densité, du coefficient de rugosité lors des collisions :

SF_6 - SF_6 (+)

SF_6 - Kr (△)

SF_6 - O_2 (□)

2) Les coefficients de rugosité des mélanges présentent un palier assez net mais vers les hautes densités la valeur croît brutalement.

Il faut se souvenir que nous avons fait un bon nombre d'hypothèses. Toutefois on peut noter un point particulièrement sensible dans le calcul des fréquences de collision. La dépendance du terme Γ_{ij} avec les diamètres de sphère dure du solvant et du soluté est très grande. Nous avons fait implicitement l'hypothèse que ni le diamètre de sphère dure de SF_6 ni celui du solvant n'était affecté par le mélange. Ceci est raisonnable pour le solvant puisque nous sommes en solution très diluée et dans la plage normale de température correspondant à sa phase liquide. Les choses en vont tout autrement pour le soluté. Nous sommes toujours à des températures très basses $T < 170$ K pour SF_6/Kr, $T < 130$ K pour SF_6/O_2, donc bien en-dessous de la température où a été déterminé le diamètre de sphère dure de SF_6. Même s'il est probable que la variation $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ est plus faible à basse qu'à haute température, nous nous trouvons entre 50 et 150 K en-dessous du point triple de SF_6. Il est remarquable au contraire de noter un palier qui persiste aussi loin que ρ décroisse.

Les valeurs obtenues pour les coefficients a_{ij} sont regroupées dans le tableau III.11.

	SF_6/SF_6	SF_6/O_2	SF_6/Kr
Expérimental (a)	0,68 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,67 ± 0,02
Valeur limite (b)	0,82	1	1
Rapport a/b	0,83	0,32	0,67

Tableau III.11

Coefficients de rugosité de SF_6 dans différents solvants

Nous avons calculé les valeurs (b) à partir de l'équation modifiée (II.A.76). Comme pour NOF_3 nous nous intéressons au rapport a/b qui reflète l'écart à la sphère parfaitement rugueuse.

Nous avons ici encore un résultat assez surprenant : les chocs entre SF_6 et une molécule rigoureusement sphérique Kr sont plus rugueux qu'entre SF_6 et O_2 qui pourtant doit ressembler plus à un ellipsoïde qu'à une sphère [148]. On notera aussi que les diamètres de sphère dure de O_2 et du Kr présentent une particularité étonnante. Celui de la molécule diatomique est plus petit que celui de la molécule monoatomique : le Kr comptant 36 électrons contre 16 seulement à l'oxygène, il est probable que la polarisabilité du nuage du krypton est plus importante lors des collisions que celle de l'oxygène. Nous ne sommes vraisemblablement plus dans le cas de chocs entre sphères dures. Ceci met en évidence une limitation supplémentaire du modèle : si la pénétrabilité de la couche électronique devient non rigoureusement nulle on ne peut plus parler de sphère dure. Il est bien évident que le krypton ayant une configuration ($4s^2 4p^6$) alors que l'oxygène présente des orbitales moléculaires issues de deux configurations ($2s^2 2p^4$) la "rigidité" du potentiel créé par les couches 3d et 4p qui sont les plus externes n'est certainement pas aussi grande que pour les niveaux 2p de l'oxygène.

Si nous avons pu comparer les valeurs de a_{ij} pour les deux mélanges, il ne semble pas raisonnable de comparer ces valeurs à celle du cas pur. En effet, celui-ci a été étudié à des températures très différentes et le diamètre de sphère dure employé n'a plus la même signification. Il est toutefois légitime de comparer les résultats dans le krypton et l'oxygène puisque les températures sont semblables.

- Conclusion

Dans le cas d'une molécule dissoute dans des solvants cryogéniques, l'interprétation que l'on peut faire du bon accord avec le modèle de sphère dure rugueuse doit être pondérée : il ne signifie pas forcément que nous soyons dans un domaine d'applicabilité de la théorie. De plus la modification que nous avons apportée à la valeur limite du coefficient de rugosité (§ II.A.4.), même si elle est physiquement justifiée et raisonnable, laisse planer un léger doute sur cette interprétation. Tout ce que nous pouvons dire avec certitude c'est que le doute introduit par notre modification n'est pas plus grand que celui induit par l'incohérence de la théorie telle qu'elle apparaît dans la littérature.

III.C.4. CF_4 en solution dans l'argon liquide

Cette étude a porté sur deux effets : i) l'évolution des coefficients de rugosité dans CF_4 pur (collisions CF_4-CF_4) et dans le mélange (collisions CF_4-Ar) avec la concentration ; ii) la modification de la structure LO-TO dans le mode ν_3 de CF_4 en fonction de la concentration en CF_4. La première partie de ce travail est tout à fait similaire à celui effectué sur SF_6. Nous sommes toutefois dans des conditions nettement plus favorables puisque le domaine de température dans lequel le mélange CF_4/Ar a été étudié correspond à la plage liquide de CF_4. Les données thermodynamiques de cette phase conservent donc toute leur signification. Le deuxième volet de cette étude sera évoqué ensuite.

Nous nous sommes intéressés d'une part à la raie ν_2 de symétrie e (434 cm^{-1}) pour l'étude de la dynamique monomoléculaire, et d'autre part à la raie ν_3 de symétrie F_2 (~ 1300 cm^{-1}) pour le couplage dipolaire de transition.

Les spectres de CF_4 pur ont été enregistrés en phase liquide et en phase gazeuse aux températures portées dans le tableau (III.12). Le temps de corrélation du moment angulaire a été déterminé par la méthode déjà décrite aux paragraphes précédents, de même que les coefficients de rugosité. Nous avons pu tenir compte de la correction par le potentiel attractif de Lehnard-Jones dans a(T). La figure III.C.35 présente l'évolution de a(T) avec ρ/ρ_c.

On note deux déviations à une valeur constante :

1) aux faibles densités, comme le prévoit la théorie a(T) n'est plus constant, malgré la correction apportée dans le calcul de a(T) pour tenir compte du potentiel attracteur (terme en $e^{-C_L(\sigma)}$). Ceci étend la partie constante de la courbe à $\rho/\rho_c > 0,7$. L'hypothèse des collisions binaires non corrélées est très probablement mise en défaut aux plus basses densités. De même la partie répulsive du potentiel de sphère dure n'est vraisemblablement plus le facteur déterminant dans l'organisation microscopique du fluide.

2) aux hautes densités. Ce point est plus troublant car nous sommes dans un domaine où le modèle trouve toute sa signification. L'erreur a deux origines possibles : i) nous avons considéré le diamètre de sphère dure constant dans toute la plage de température

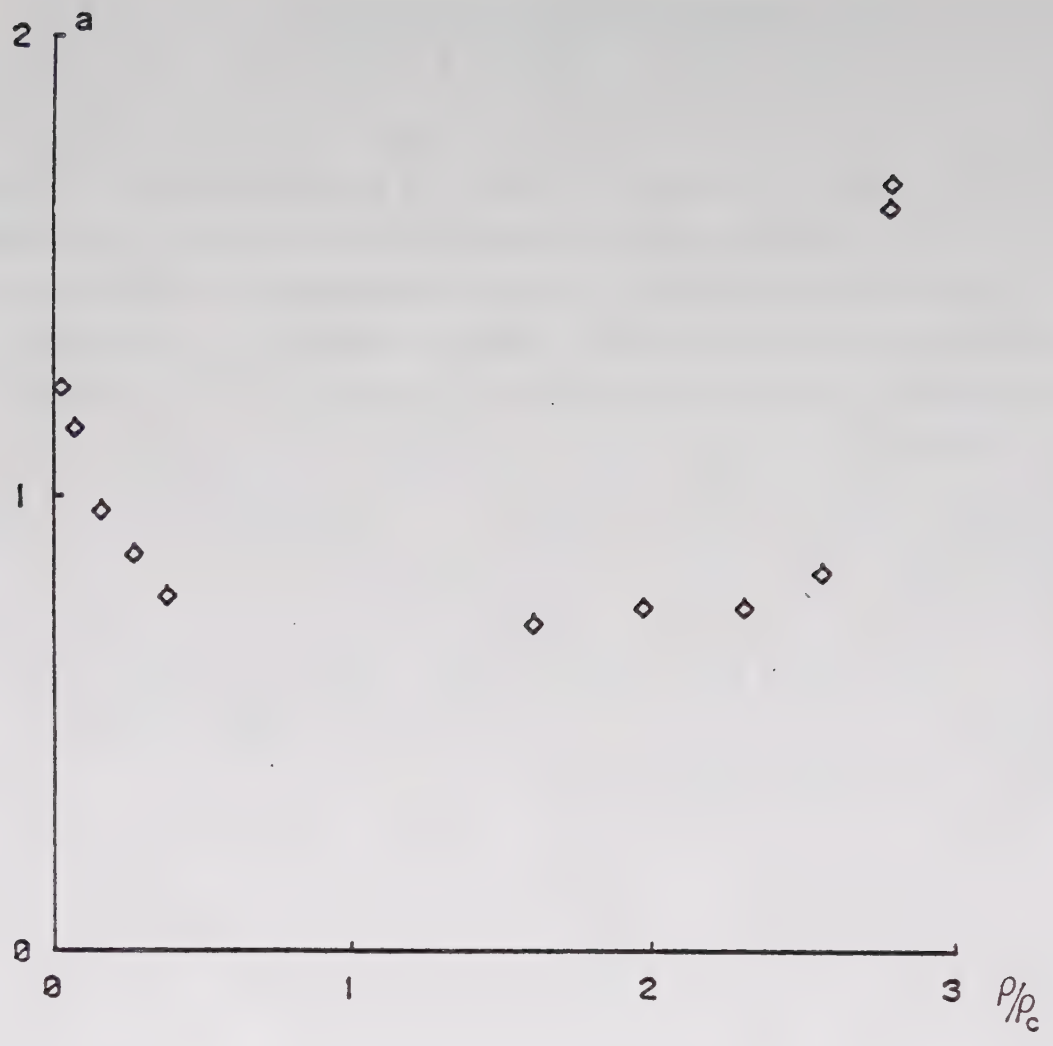


Fig. III.C.35 - Evolution du paramètre de rugosité de CF_4 pur avec la densité

T K	ρ/ρ_c	τ_j ps	τ_E ps	τ_E/τ_j	$e^{-C_L(\sigma)}$	$a(T)$
86	3,01	0,072	0,125	1,74	0,962	1,671
89	2,98	0,076	0,130	1,71	0,963	1,648
104	2,90	0,096	0,138	1,44	0,959	1,379
137	2,66	0,22	0,174	0,79	0,922	0,729
167	2,40	0,32	0,226	0,71	0,943	0,666
197	2,08	0,44	0,316	0,72	0,916	0,660
218	1,63	0,69	0,523	0,76	0,917	0,695
293	0,38	2,97	3,87	1,30	0,599	0,782
298	0,27	3,94	5,73	1,45	0,599	0,872
298	9,16	6,03	9,80	1,63	0,599	0,965
298	0,07	11,8	22,5	1,91	0,599	1,145
298	0,03	29	59,7	2,06	0,599	1,234

Tableau III.12

Coefficients de rugosité dans CF_4 pur

X_{CF_4}	$1,15.10^{-2}$	0,2	0,3	0,4	0,53	0,67
ρ/ρ_c	0,056	0,88	1,247	1,57	1,93	2,25
τ_j^*	0,164	0,141	0,137	0,126	0,123	0,110
$a_{12}(T)$	0,480	0,486	0,469	0,485	0,452	0,435

Tableau III.13

Coefficients de rugosité mutuelle $a_{12}(T)$ pour le mélange CF_4/Ar.

(86 K à 298 K), ceci n'est qu'une grossière approximation ; ii) si le modèle de Chandler s'applique bien aux liquides denses, celui de Gordon convient mieux aux faibles densités. Le temps τ_j^* ainsi déterminé peut être surestimé, d'où l'accroissement de a(T).

Dans la partie constante de la courbe nous obtenons :

$$a(T) = 0,65 \pm 0,03$$

alors que la loi limite pour le liquide pur prévoit :

$$0 \leqslant a(T) \leqslant 0,83$$

Cette valeur est en accord avec celle déterminée par RMN sur CF_4 surcritique [44] :

$$a(T) = 0,6.$$

Le rapport $a/a_{lim} = 0,78$, ce qui indique une grande rugosité dans les collisions $CF_4 - CF_4$.

Pour le mélange CF_4/Ar nous avons procédé de même sur six concentrations différentes à 84,5 K (Tableau III.13). Nous avons éliminé de $1/\tau_j$ la contribution des collisions (CF_4-CF_4) en prenant pour coefficient $a_{11}(T)$ celui que nous venons de déduire du cas pur. La figure III.C.36 présente l'évolution de $a_{12}(T)$ avec ρ/ρ_c. La valeur de la rugosité mutuelle ne dépend pas de la densité, ce qui est en accord avec la théorie. Ce qui est surprenant c'est que même à très basse densité, $a_{12}(T)$ reste constant. Ceci signifie que sa valeur dépend plus de la densité moyenne du milieu, qui ici est sensiblement constante, que de la densité partielle d'une espèce. La valeur obtenue est de :

$$a_{12}(T) = 0,44 \pm 0,03$$

pour une valeur limite :

$$0 \leqslant a_{12}(T) \leqslant 1$$

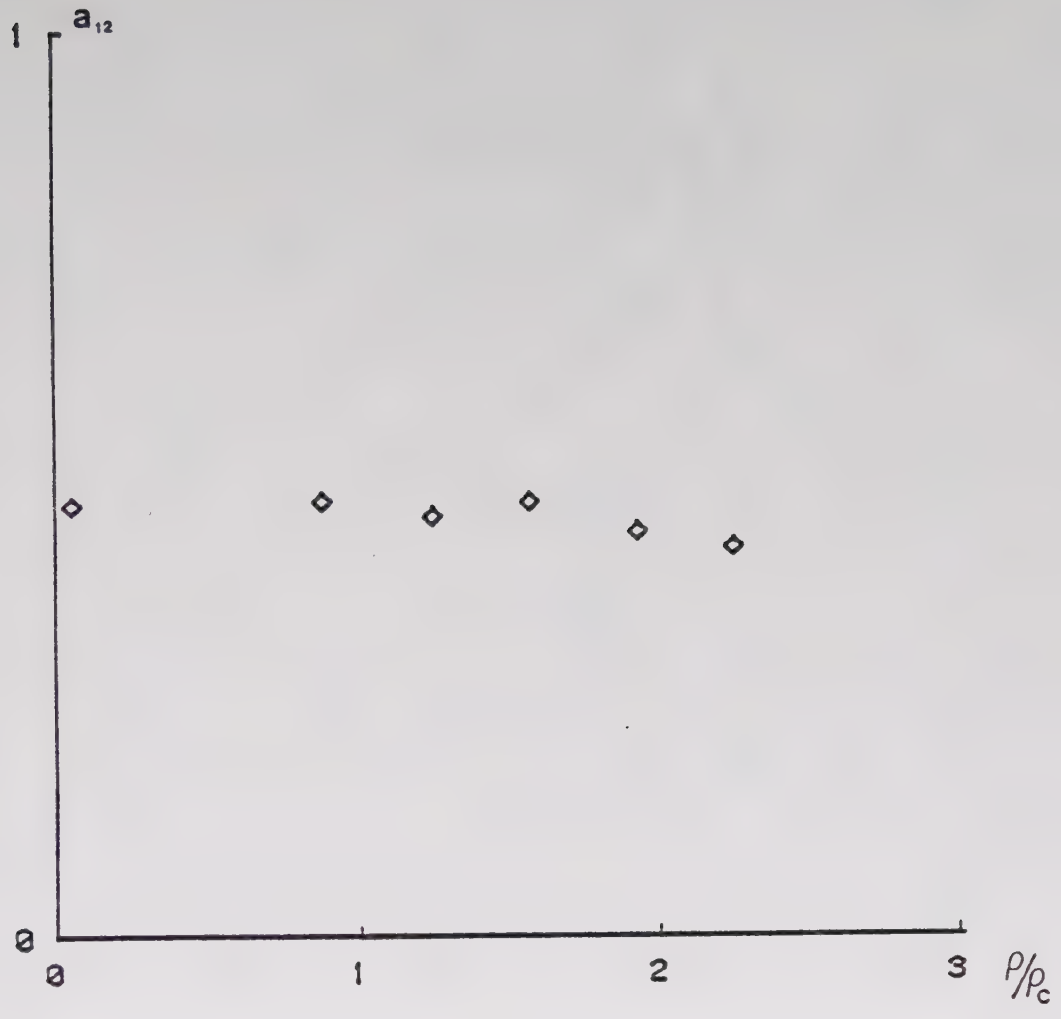


Fig. III.C.36 - Evolution du paramètre de rugosité mutuelle (CF_4 - Ar) avec la densité

Jonas [46] a obtenu par RMN :

$$a_{12}(T) = 0,4$$

Ici encore l'accord est excellent.

Le rapport :

$$\frac{a_{12}}{a_{12_{lim}}} = 0,4$$

semble indiquer une rugosité plus faible lors des chocs CF_4-Ar que CF_4-CF_4. L'hypothèse de la forme globulaire de CF_4 faite au paragraphe III.C.1. permet d'expliquer qualitativement ce résultat.

Pour l'étude du couplage dipolaire de transition, nous avons enregistré la raie ν_3 à 84,5 K pour les différentes concentrations de CF_4 (Fig. III.C.37). On remarque tout d'abord à faible densité une raie symétrique centrée sur 1272 cm^{-1} perturbée par une petite raie à 1258 cm^{-1}. Nous attribuons cette dernière à la bande de combinaison $2\nu_4$ observée par Gilbert [2] dans CF_4 pur. La position en fréquence de cette raie ne semble pas évoluer fortement avec la concentration. Contrairement à ce qu'avait envisagé Gilbert [2] il est possible que la bosse observée à 1265 cm^{-1} dans le liquide pur (a) ne soit pas la raie $2\nu_4$ mais le sommet de la raie ν_3. Auquel cas la raie à 1248 cm^{-1} serait $2\nu_4$.

Nous avons représenté sur la même figure les séparations théoriques déterminées par la formule de Haas et Hornig par des segments de droite. Les valeurs que nous avons calculées sont données dans le tableau III.14. Toutes ces valeurs sont calculées à partir du liquide pur où Gilbert avait déterminé la valeur théorique de la séparation. On note le bon accord auquel ce modèle conduit. Tout comme pour NOF_3 nous avons une séparation théorique légèrement supérieure à sa valeur expérimentale, en accord avec la description de Lynden-Bell.

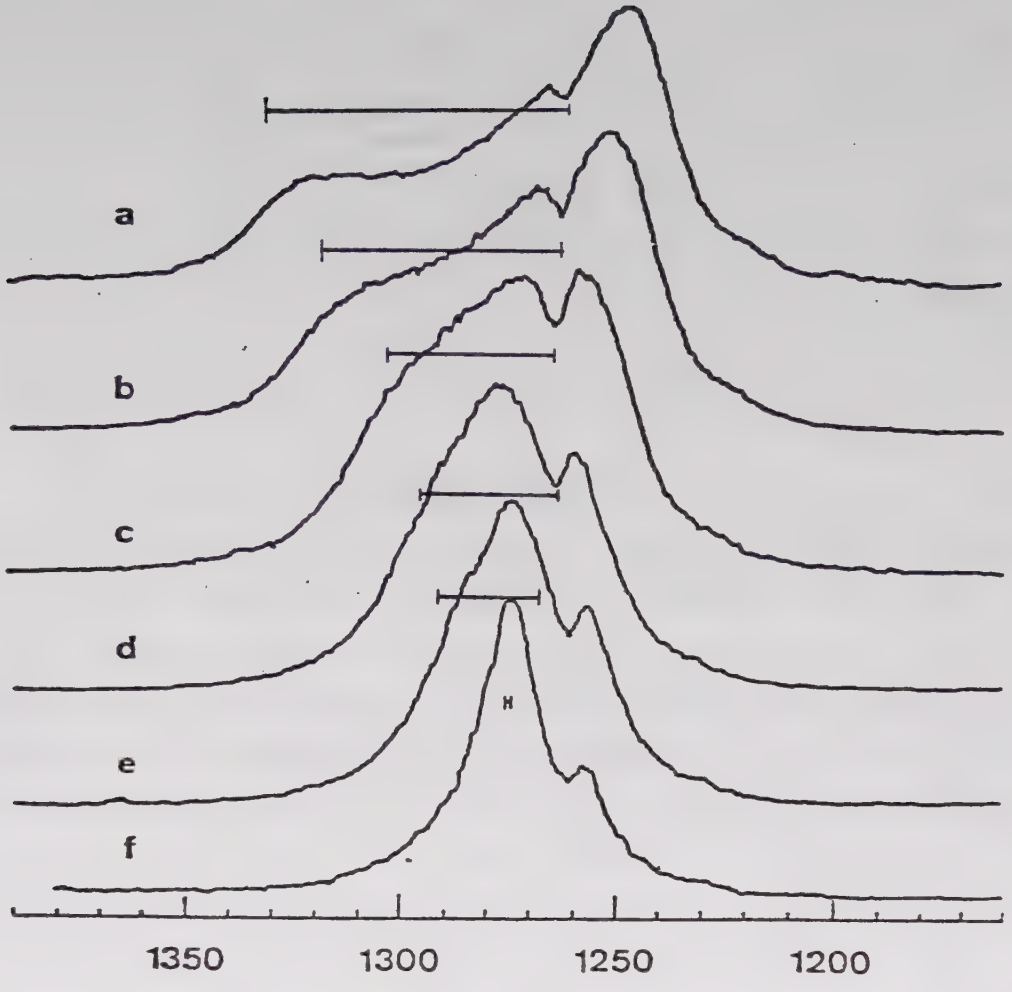


Fig. III.C.37 - Evolution du profil "LO-TO" dans la raie ν_3 de CF_4 avec sa concentration dans l'argon

a : 1 f.m.
b : 0,67 f.m.
c : 0,4 f.m.
d : 0,3 f.m.
e : 0,2 f.m.
f : $1{,}15.10^{-2}$ f.m.

X_{CF_4}	$1,15.10^{-2}$	0,2	0,3	0,4	0,67	1
ρ (g/cm^3)	$3,5.10^{-2}$	0,55	0,78	0,98	1,40	1,73.
$\Delta\nu_{LO-TO}$ (cm^{-1})	1,4	22,2	31,5	39,6	56,8	70,0

Tableau III.14

Séparation LO-TO de la raie ν_3 de CF_4 pour diverses concentrations dans l'argon.

Nous avons ainsi démontré que l'évolution de ce phénomène est essentiellement due aux variations de densité et non de température telles que nos études précédentes (CF_4 pur, SiF_4, NF_3 et NOF_3) auraient pu le laisser croire.

Chapitre IV

CONCLUSION

Le présent travail avait pour but essentiel de confirmer et d'affiner la description des mouvements de rotation dans les liquides fluorés déduite des profils des bandes de diffusion Raman.

M. Gilbert ayant montré, à partir des données expérimentales de R.M.N. (τ_j) et de Raman (τ_θ), que le modèle J de Gordon est bien adapté à la description de la dynamique de molécules globulaires (CF_4 et SF_6 par exemple), nous avons appliqué ce formalisme à une molécule toupie symétrique NOF_3. A partir de deux modes dégénérés, l'isotropie de réorientation de NOF_3 est mise en évidence, en tenant compte de l'interaction de Coriolis du premier ordre. L'utilisation de cette démarche a nécessité une étude spectroscopique complète en infrarouge et en Raman de la phase gazeuse. Nous en avons déduit des paramètres moléculaires avec une bonne précision.

Les mouvements de PF_3, très analogue à NF_3, ont été analysés à partir du modèle de Debye et indiquent une faible anisotropie près du point triple. Les données structurales de cette molécule ne permettent pas d'expliquer ce comportement et ce modèle trop simpliste est sans doute mis en défaut. Tout comme le modèle de Gordon, celui de Debye s'inspire des gaz et ne convient qu'aux faibles densités où l'approximation des chocs instantanés est raisonnable. Or une deuxième hypothèse impose des réorientations par petits angles. Il est difficile de trouver un système physique remplissant simultanément ces deux conditions.

L'isotropie de réorientation de SF_6 et CF_4 dissous dans des solvants cryogéniques, permet d'appliquer le modèle de sphères dures rugueuses R.H.S. de Chandler. Individuellement les résultats sont conformes à la théorie mais présentent, si on les compare entre eux, quelques anomalies ; appliqué à NOF_3 ce modèle montre une très faible efficacité des collisions dans le transfert du moment angulaire. Il est intéressant de noter que les modèles J et R.H.S. se veulent complémentaires, le second quantifiant, pour des sphères dures le transfert de moment angulaire. Or par leurs hypothèses ces deux modèles ne sont applicables avec la meilleure précision que dans des domaines de densité s'excluant l'un l'autre. En effet, le modèle J convient essentiellement aux faibles densités alors que le second n'est applicable qu'aux densités supérieures à deux fois la densité critique.

L'interaction dipolaire de transition, très importante dans les composés fluorés (ν_3 de CF_4, ν_2 et ν_4 de NF_3) se manifeste de façon spectaculaire sur les deux bandes ν_2 et ν_4 de NOF_3. La notion de pseudo-phonon "LO-TO" se confirme et donne une estimation correcte de l'asymétrie de ν_4. L'étude du mode ν_3 de CF_4 en solution à différentes concentrations dans l'argon, permet de découpler les variations de densité et de température. L'évolution, avec la concentration, de l'asymétrie de la raie confirme le caractère collectif de cette interaction. Ce couplage intermoléculaire des vibrations a aussi été mis en évidence sur deux modes de SiF_4 : ν_3 et ν_4, dans une étude que nous avons menée de 197 à 240 K [149]. La séparation "LO-TO" théorique donnée par Haas et Hornig (respectivement 42 et 25 cm^{-1} au point triple) est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

L'approche quantitative de ce phénomène reste à entreprendre et apparaît comme un thème de recherche en soi. Une meilleure compréhension de ce couplage ferait progresser la dynamique collective des liquides et notamment les transferts résonnants d'énergie vibrationnelle, dont l'importance est grande dans certains liquides purs.

Nous avons montré qu'à l'heure actuelle, les techniques expérimentales permettent d'obtenir des résultats dont l'interprétation est limitée par l'outil théorique dont nous disposons. Il est hélas peu probable que des perfectionnements des modèles existants puissent

faire progresser notre compréhension de la dynamique des liquides. En effet l'exploitation des formalismes mis en jeu est déjà d'une lourdeur à la limite du raisonnable. On doit donc envisager une évolution dans ce domaine par le développement de nouvelles théories décrivant les propriétés du liquide en tant que telles et non plus comme des extrapolations des phases gazeuse et solide. Des tentatives de théories basées sur des simulations numériques des liquides voient le jour mais restent encore difficilement exploitables. Lorsque l'utilisation de ces modèles sera rendue possible par des simplifications raisonnables, la dynamique des liquides connaîtra un second souffle.

ANNEXE I

Calcul du paramètre $\tau_{//}$ à partir du modèle de Debye pour des contributions quelconques de ΔK.

On notera par l'indice 1 (resp. 2) tout ce qui concerne la composante $\Delta K = \pm 1$ (resp. $\Delta K = \pm 2$).

La contribution de chaque composante dans le modèle de Debye est une Lorentzienne :

$$y_1 = \frac{A}{\pi} \frac{\Gamma_1}{\omega^2 + \Gamma_1^2} \qquad \text{(An.I.1)}$$

$$y_2 = \frac{A}{\pi} \frac{\Gamma_2}{\omega^2 + \Gamma_2^2} \qquad \text{(An.I.2)}$$

Le spectre devient une somme pondérée :

$$Y = \delta_1 y_1 + \delta_2 y_2$$

$$= \frac{A}{\pi} \left[\frac{\delta_1 \Gamma_1}{\omega^2 + \Gamma_1^2} + \frac{\delta_2 \Gamma_2}{\omega^2 + \Gamma_2^2} \right] \qquad \text{(An.I.3)}$$

On recherche alors l'expression de la largeur à mi-hauteur ω_o en fonction des paramètres : δ_1, Γ_1, δ_2 et Γ_2.

ω_o est solution de l'équation :

$$\frac{\delta_1 \Gamma_1}{\Gamma_1^2 + \omega_o^2} + \frac{\delta_2 \Gamma_2}{\Gamma_2^2 + \omega_o^2} = \frac{1}{2} \left[\frac{\delta_1}{\Gamma_1} + \frac{\delta_2}{\Gamma_2} \right] \qquad \text{(An.I.4)}$$

C'est aussi la solution d'une équation du quatrième degré :

$$\Gamma_1^2\Gamma_2^2[\delta_1\Gamma_2 + \delta_2\Gamma_1] + [\Gamma_1^2 - \Gamma_2^2][\delta_1\Gamma_2 - \delta_2\Gamma_1]\omega_o^2 - [\delta_1\Gamma_2 - \delta_2\Gamma_1]\omega_o^4 = 0 \qquad \text{(An.I.5)}$$

qui possède deux racines imaginaires et deux racines réelles. Nous ne retiendrons que la racine réelle positive :

$$\omega_o = \sqrt{\frac{[\Gamma_1^2-\Gamma_2^2][\delta_1\Gamma_2-\delta_2\Gamma_1] + \sqrt{[\delta_1\Gamma_2-\delta_2\Gamma_1]^2[\Gamma_2^2+\Gamma_1^2]^2 + 16\delta_1\delta_2\Gamma_1^3\Gamma_2^3}}{2[\delta_1\Gamma_2+\delta_2\Gamma_1]}} \qquad \text{(An.I.6)}$$

Dans le modèle de Debye la largeur à mi-hauteur du spectre est donnée par :

$$\Gamma_k = \{\ell(\ell+1) - k^2\}\omega_\perp^2\tau_\perp + \{k - \varepsilon_k\zeta\}^2\omega_{/\!/}^2\tau_{/\!/} \qquad \text{(An.I.7)}$$

et pour la raie ν_4 de PF_3 la contribution $\Delta K = \pm 1$ (resp. $\Delta K = \pm 2$) est de 30% (resp. 70%). On obtient les expressions suivantes :

$$\Gamma_1 = 5\ \omega_\perp^2\tau_\perp + 2{,}62\ \omega_{/\!/}^2\tau_{/\!/}$$

$$\Gamma_2 = 2\ \omega_\perp^2\tau_\perp + 1{,}76\ \omega_{/\!/}^2\tau_{/\!/}$$

avec : $\delta_1 = 0{,}30$ et $\delta_2 = 0{,}70$.

La raie ν_2 nous fournit une estimation de $\tau_\perp$, en l'introduisant dans (An.I.6) connaissant $\Gamma(\nu_4)$ ($\equiv \omega_o$) on obtient $\tau_{/\!/}$. Il est probablement possible de tirer l'expression analytique de $\tau_{/\!/}$ de (An.I.6), le calcul serait lourd et fastidieux. La préférence a été accordée à la solution numérique en remarquant que $\Gamma(\nu_4)$ est une fonction linéaire de $\tau_{/\!/}$ (cf. An.I.6 et 7) (Fig. An.I.1).

Soit Γ_o et $\tau_{/\!/o}$ les solutions exactes de l'expression (An.I.6) et un couple Γ_i, $\tau_{/\!/i}$ lié par la même relation. La relation linéaire entre ces grandeurs permet d'écrire à la $i^{ème}$ étape de l'itération :

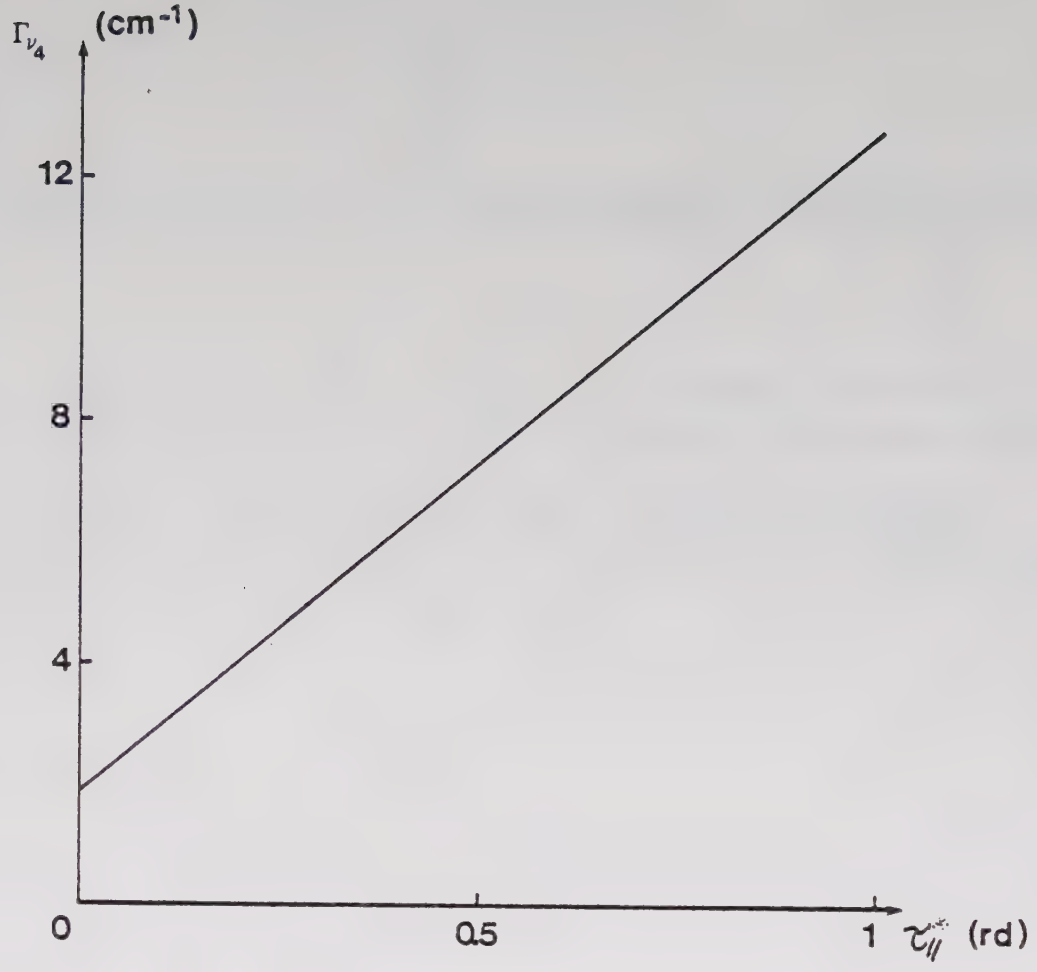


Fig. An. I.1. - Evolution de la largeur de la raie ν_4 avec $\tau_{//}^*$

$$\tau_{//o} = \frac{1}{A} [\Gamma_o - \Gamma_i] + \tau_{//i} \qquad \text{(An.I.8)}$$

où :

$$A = \frac{\partial \Gamma}{\partial \tau_{//}} \qquad \text{(An.I.9)}$$

On passe à l'étape i+1 en posant :

$$\tau_{//i+1} = \tau_{//o}$$

où $\tau_{//o}$ est celui déterminé à l'étape précédente. Un double critère de convergence sur Γ et sur $\tau_{//}$ permet d'arrêter l'itération.

Expérimentalement Γ_o est reproduit à 10^{-5} près en valeur relative après 2 à 3 itérations. Ce calcul induit une erreur du même ordre sur $\tau_{//}$ donc tout à fait négligeable devant celles liées à $\tau_\perp$ et Γ_o.

ANNEXE II

Calcul des populations des états vibrationnels par effet thermique.

Suivant la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, le nombre N_n de molécules dans un état n d'énergie E_n et de dégénérescence g_n à la température T est donné par [36] :

$$N_n = g_n \, e^{-E_n/kT} \qquad \text{(An.II.1)}$$

où k est la constante de Boltzmann.

Nous considérons la fraction des molécules que l'on trouve dans divers états de vibration en dehors de toute excitation autre que celle liée à l'effet thermique. Pour cela nous nous plaçons dans l'approximation harmonique.

Si R_ℓ est la population relative de la bande ν_ℓ, on peut écrire :

$$R_\ell = \frac{g_\ell \, e^{-E_\ell/kT}}{\sum_{i=1}^{m} \left\{ g_i \, e^{-E_i/kT} + \sum_{j>i=1}^{m} g_i g_j \, e^{-(E_i+E_j)/kT} \right\}} \qquad \text{(An.II.1)}$$

où ℓ dénombre toutes les raies fondamentales et leurs combinaisons par paires.

Il est impératif de considérer les bandes de combinaison car certaines ont une population relative plus élevée que les fondamentales dès les températures moyennes (~ 200 K).

Un programme permet d'effectuer ces calculs sur une machine Tektronix 4051, à partir des fréquences et des dégénérescences des raies fondamentales.

ANNEXE III

Calcul de la densité de CF_4 dans l'argon [150].

Pour un mélange, la variance du système s'écrit :

$$V = C + 2 - \phi$$

où C est le nombre de constituants (ici C = 2, CF_4 + Ar),
ϕ est le nombre de phases (ici ϕ = 2, gaz + liquide).

Il est donc théoriquement possible de décrire complètement l'équilibre liquide-vapeur de CF_4 dissous dans l'argon à partir de deux grandeurs thermodynamiques. Notre appareillage ne nous donne pas accès à une mesure précise de la pression. Malgré le gradient de température qui s'établit entre la cellule et la partie aérienne du cryostat, nous avons une mesure précise de la température au point d'équilibre liquide-vapeur. En effet la construction de l'appareil est telle qu'elle permet lors du remplissage de limiter le niveau du liquide piégé à une zone où la température est toujours celle de la cellule. La température du liquide sera donc la première grandeur thermodynamique utilisable.

Nous avons vu (§ III.C.3.) la technique de remplissage du cryostat. Elle permet d'accéder à la fraction molaire de l'argon dans le mélange. Si l'indice 1 représente l'argon et 2 CF_4, la fraction molaire x_1 d'argon dans le liquide sera donnée en bonne approximation par le rapport des pressions de solvant et de soluté piégés dans la bombe à gaz. En effet le nombre de molécules présentés dans la phase liquide est beaucoup plus grand que celui de la phase vapeur. On a alors :

$$x_1 = \frac{P_1}{P_1 + P_2}$$

où P_i est la pression piégée du constituant i.

On décrit alors l'équilibre par une équation d'état [151] :

$$P = E(T, V, z_1) \qquad \text{(An.III.1)}$$

où T est la température du point d'équilibre,
V est le volume molaire du constituant,
$z_1 = x_1$ dans la phase liquide,
$z_1 = y_1$ = fraction molaire de l'argon dans la phase gazeuse.

T et x_1 sont connus, nous devons déterminer V et y_1. Le principe du calcul est alors le suivant :

- on introduit une valeur initiale pour P et pour y_1
- ceci nous conduit à des valeurs de V racines de l'équation (An.III.1).

Nous appellerons V_L la plus petite racine de $P = E(T, V, x_1)$ et V_G la plus grande racine de $P = E(T, V, y_1)$ où les indices L et G se réfèrent au liquide et au gaz respectivement.

Il nous faut maintenant introduire la condition d'équilibre thermodynamique soit l'égalité du potentiel chimique de chaque constituant dans les deux phases :

$$\mu_1^L = \mu_1^G \quad \text{et} \quad \mu_2^L = \mu_2^G$$

Les quatre potentiels sont calculés suivant l'expression [129] :

$$\frac{\mu_i^j}{RT} = \frac{\mu_{oi}}{RT} + \int_V^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{1}{V} \right] dV$$

$$- \text{Ln} \frac{PV}{RT} + \text{Ln } z_i + \text{Ln} \frac{P}{P_{si}} \qquad \text{(An.III.2)}$$

le dernier terme ne persiste que dans le cas de la phase gazeuse où P_{si} est la tension de vapeur du composé i pur à la température de l'équilibre.

Les valeurs initiales de P et y_1 conduisent en général à des potentiels chimiques différents dans les deux phases. On calcule alors des accroissements ΔP et Δy_1 fonctions des écarts entre les potentiels suivant la méthode de Newton Raphson :

$$\left[\frac{\partial \mu_1^L}{\partial P} - \frac{\partial \mu_1^G}{\partial P}\right] \Delta P - \frac{\partial \mu_1^G}{\partial y_1} \Delta y_1 = \mu_1^G - \mu_1^L$$

$$\left[\frac{\partial \mu_2^L}{\partial P} - \frac{\partial \mu_2^G}{\partial P}\right] \Delta P - \frac{\partial \mu_2^G}{\partial y_1} \Delta y_1 = \mu_2^G - \mu_2^L$$

On incrémente P et y_1 et le calcul recommence jusqu'à la convergence de leurs valeurs.

L'équation d'état que nous avons utilisée a été proposée par Vera-Prausnitz [129] :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{C_{1T}}{V_R} + \frac{C_{2T}}{V_R^2} + \frac{C_8}{V_R^3} + \frac{C_{3T}}{V_R^5} + \frac{C_{4T}}{V_R^2} e^{-C_{16}/V_R^2} + \frac{C_{5T}}{V_R^4} e^{-C_{16}/V_R^2}$$

avec :

$$C_{1T} = C_1 + \frac{C_2}{T_R} + \frac{C_3}{T_R^2} + \frac{C_4}{T_R^3} + \frac{C_5}{T_R^4}$$

$$C_{2T} = C_6 + \frac{C_7}{T_R}$$

$$C_{3T} = \frac{C_{15}}{T_R}$$

$$C_{4T} = \frac{C_9}{T^3} + \frac{C_{10}}{T_R^4} + \frac{C_{11}}{T_R^5}$$

$$C_{5T} = \frac{C_{12}}{T_R^3} + \frac{C_{13}}{T_R^4} + \frac{C_{14}}{T_R^5}$$

où V est le volume molaire et T_R et V_R sont des grandeurs sans dimension en unités réduites de température (T/T_c) et de volume (V/V_c).

On peut définir les volumes critiques et la température critique de mélange par :

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j z_i z_j V_{cij}$$

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j z_i z_j V_{cij} T_{cij} / V_{cm}$$

où z_i conserve sa signification de fraction molaire de l'espèce i ; les termes croisés sont définis par :

$$V_{cij} = \frac{1}{8} \left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)^3 (1 - s_{ij})$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci}\, T_{cj}}\, (1 - k_{ij})$$

Les facteurs s_{ij} et k_{ij} peuvent être en général négligés puisque petits devant 1.

Le tableau An.III.1 fournit les valeurs des coefficients pour l'argon.

i	C_i	i	C_i
1	0,42455	9	0,39729
2	-0,97210	10	0,27318
3	-0,48307	11	-0,32213
4	-0,12611	12	-0,07442
5	0,02042	13	0,35401
6	0,15446	14	0,05515
7	-0,06794	15	0,02433
8	0,06654	16	0,86320

Tableau An.III.1

Coefficients de l'équation d'état de l'argon.

Les cas limites des espèces pures ont été envisagés pour déterminer les tensions de vapeur à différentes températures.

Les tableaux suivants comparent les valeurs obtenues à celles données dans la littérature.

- Pour l'argon : Tableau An.III.2

T (K)	P calculé (bar)	P exp. [115]	ρ calculé (g/cm^3)	ρ [115] (g/cm^3)
84,5	0,764	0,75	1,398	1,4102
87,29	1,034	1,013	1,382	1,393
90	1,359	1,338	1,365	1,376
100	3,260	3,247	1,300	1,311
110	6,650	6,665	1,229	1,240
115	9,072	9,107	1,191	1,202

Tableau An.III.2

Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales de la tension de vapeur et de la densité de l'argon.

On note un excellent accord concernant ces données ce qui n'a rien de surprenant puisque les coefficients dans l'équation d'état ont été ajustés pour convenir à l'argon. Il n'a pas été possible de calculer ces données proches du point critique puisque la compressibilité devient alors gigantesque et le calcul du volume molaire diverge.

- Pour CF_4 pur nous avons adopté les mêmes coefficients que pour l'argon, il s'agit là d'une grossière approximation dictée par le manque de données dans la littérature. Nous avons pu toutefois comparer les valeurs de la tension de vapeur saturante à celles fournies par la NASA [127] (Tableau An.III.3) :

T (K)	P calculé (bar)	P Nasa [127]	ρ calculé (g/cm^3)	ρ [115] (g/cm^3)
84,5	$2,06.10^{-3}$	$3,54.10^{-4}$	1,730	
90	$7,31.10^{-3}$	$1,20.10^{-3}$		
100	$3,87.10^{-2}$	$7,57.10^{-3}$		
110	$1,30.10^{-1}$	$3,30.10^{-2}$	1,715	
115	$2,14.10^{-1}$	$6,21.10^{-2}$		
145	1,90	1,013	1,558	1,603

Tableau An.III.3

Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales de la tension de vapeur et de la densité de CF_4.

On remarque que la pression de vapeur est systématiquement surestimée par contre la densité au point d'ébullition est en accord raisonnable (~ 3%) avec la donnée de la littérature. Ce désaccord dans la tension de vapeur de CF_4 n'a rien de dramatique tant que nous sommes en solution CF_4/Ar diluée, en effet la pression au-dessus du liquide peut en première approximation être donnée par la loi de Raoult :

$$P = x_1 P_{s1} + x_2 P_{s2}$$

or on voit d'après les deux tableaux précédents que :

$$P_{s1} >> P_{s2}$$

donc la valeur de P ne sera pas affectée par l'erreur sur P_{s2} tant que x_2 ne sera pas grand devant x_1.

Les figures An.III.1 et An.III.2 présentent les écarts entre les volumes molaires calculés (◇) pour différentes concentrations de CF_4 dans l'argon et la loi d'Amagat :

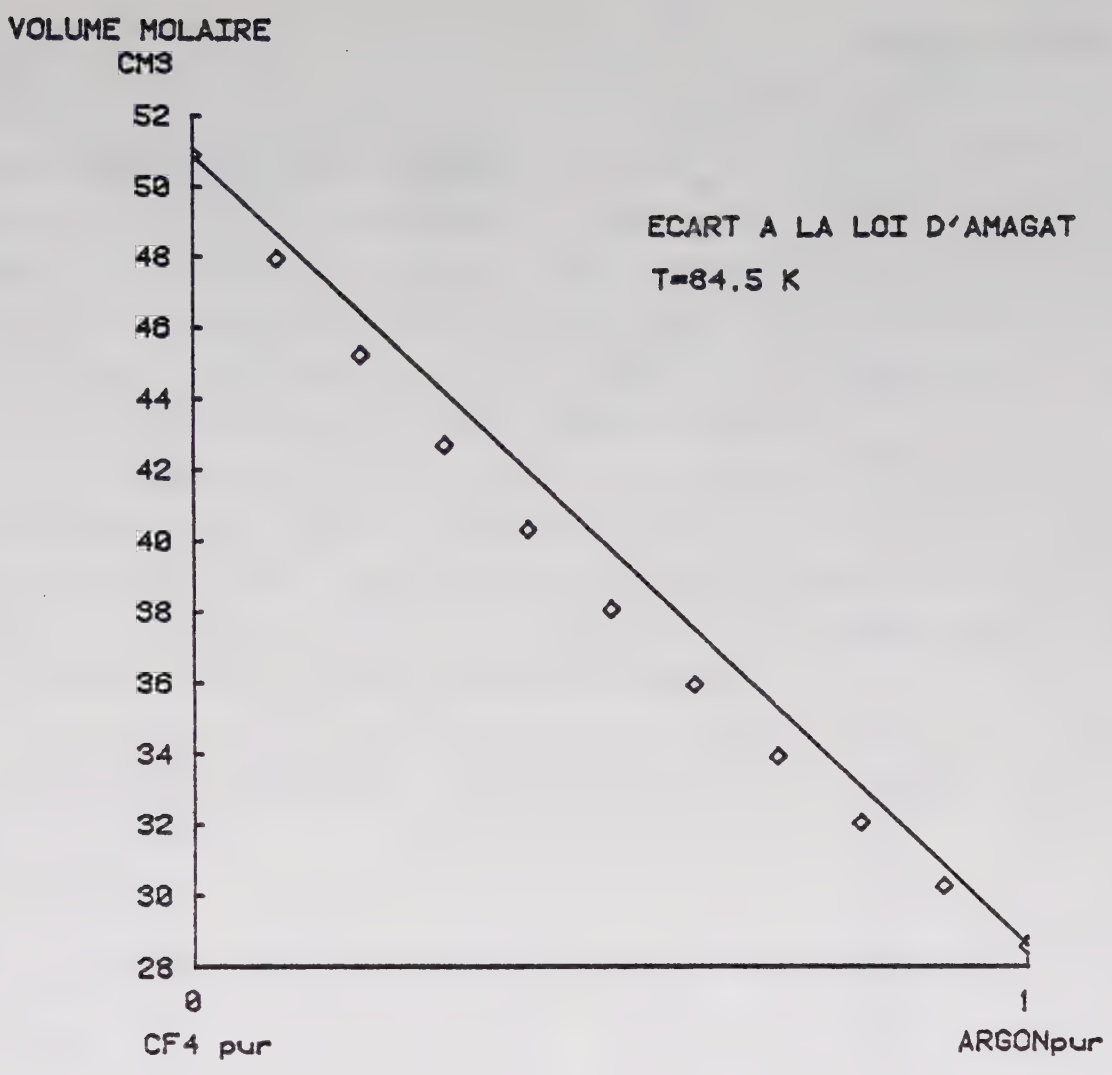


Figure An.III.1

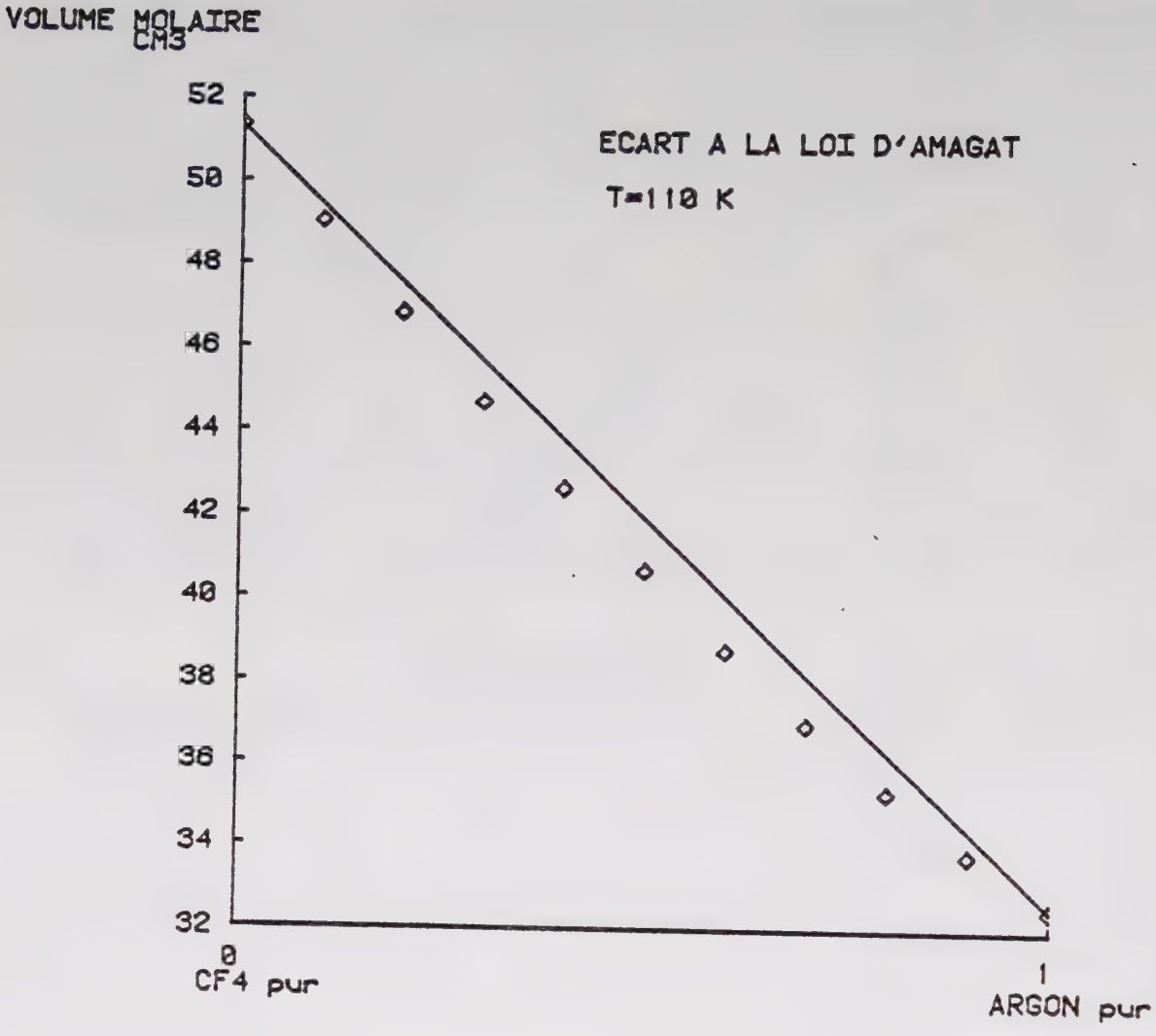


Figure An.III.2

$$V = x_1 V_{Ar} + x_2 V_{CF_4}$$

pour deux températures. On note un écart maximum de l'ordre de 4%, ce qui n'est pas grand et prouve que l'on peut raisonnablement ne pas tenir compte de cette correction. Ce résultat est intéressant à un autre titre, en effet l'écart à la loi d'Amagat ne devient important que si le volume de mélange n'est plus négligeable donc si les interactions solvant-soluté sont importantes. Nous pouvons donc dire avec une bonne certitude que CF_4 et l'argon n'interagissent que très peu quelles que soient les proportions du mélange.

Les figures An.III.3 et An.III.4 montrent la composition de la phase gazeuse en fonction du mélange CF_4/Ar dans la phase liquide. La phase gazeuse n'est composée presqu'exclusivement que d'argon sauf aux très fortes concentrations en CF_4 et cette loi suit la loi déduite pour celle d'un mélange de gaz parfaits.

Munis de ces calculs nous avons estimé la densité de CF_4 dans le mélange à différentes fractions molaires et à 84,5 K (Tableau An.III.4).

x CF_4 (f.m.)	ρ CF_4 (g/cm^3)	x CF_4 (f.m.)	ρ CF_4 (g/cm^3)
1	1,73	0,3	0,78
0,67	1,40	0,2	0,55
0,4	0,98	0,0115	0,035

Tableau An.III.4

Densité de CF_4 en solution en fonction de sa concentration.

Cette étude montre qu'il est légitime de ne pas apporter de corrections aux lois de Raoult et d'Amagat.

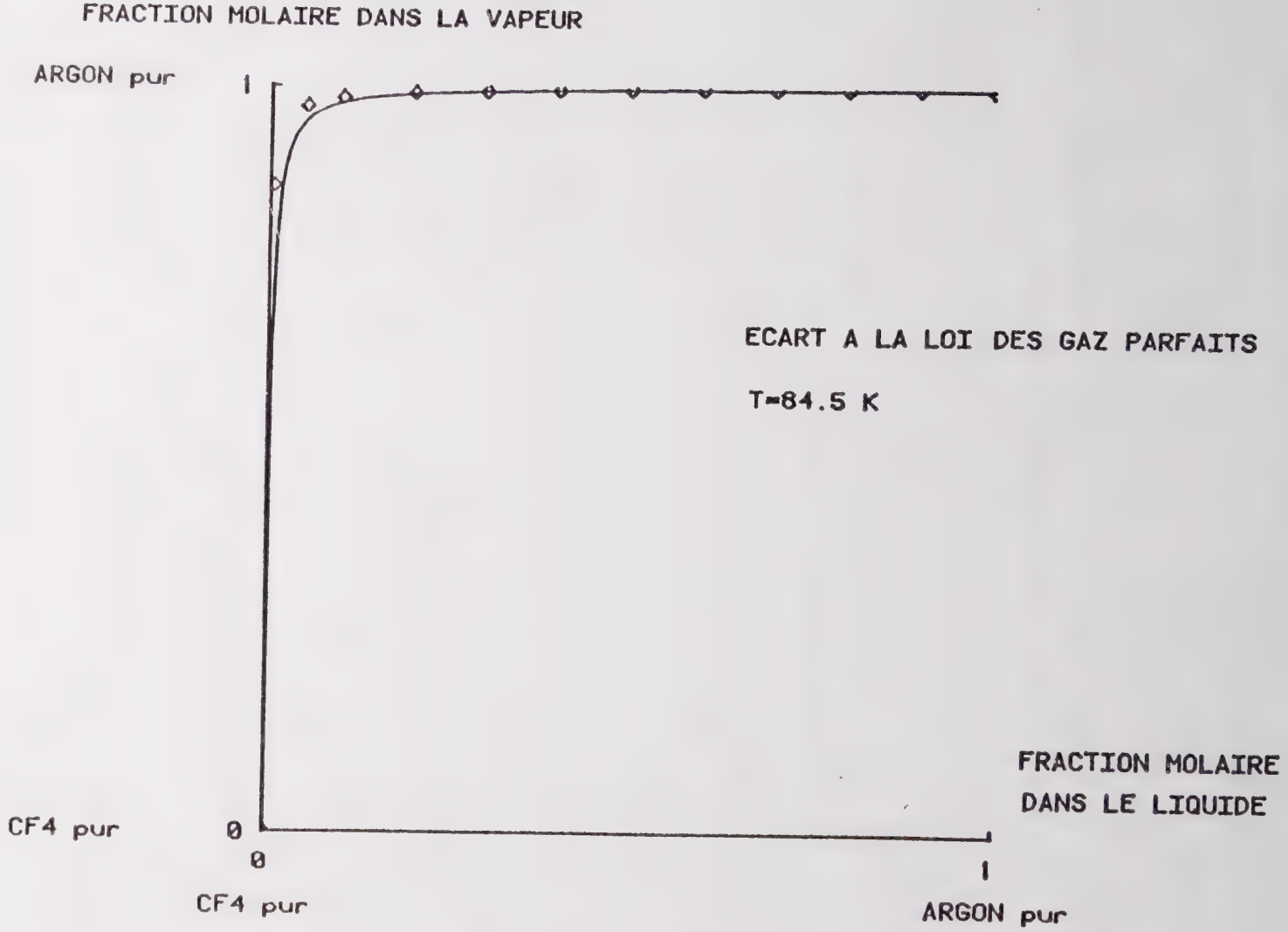


Figure An.III.3

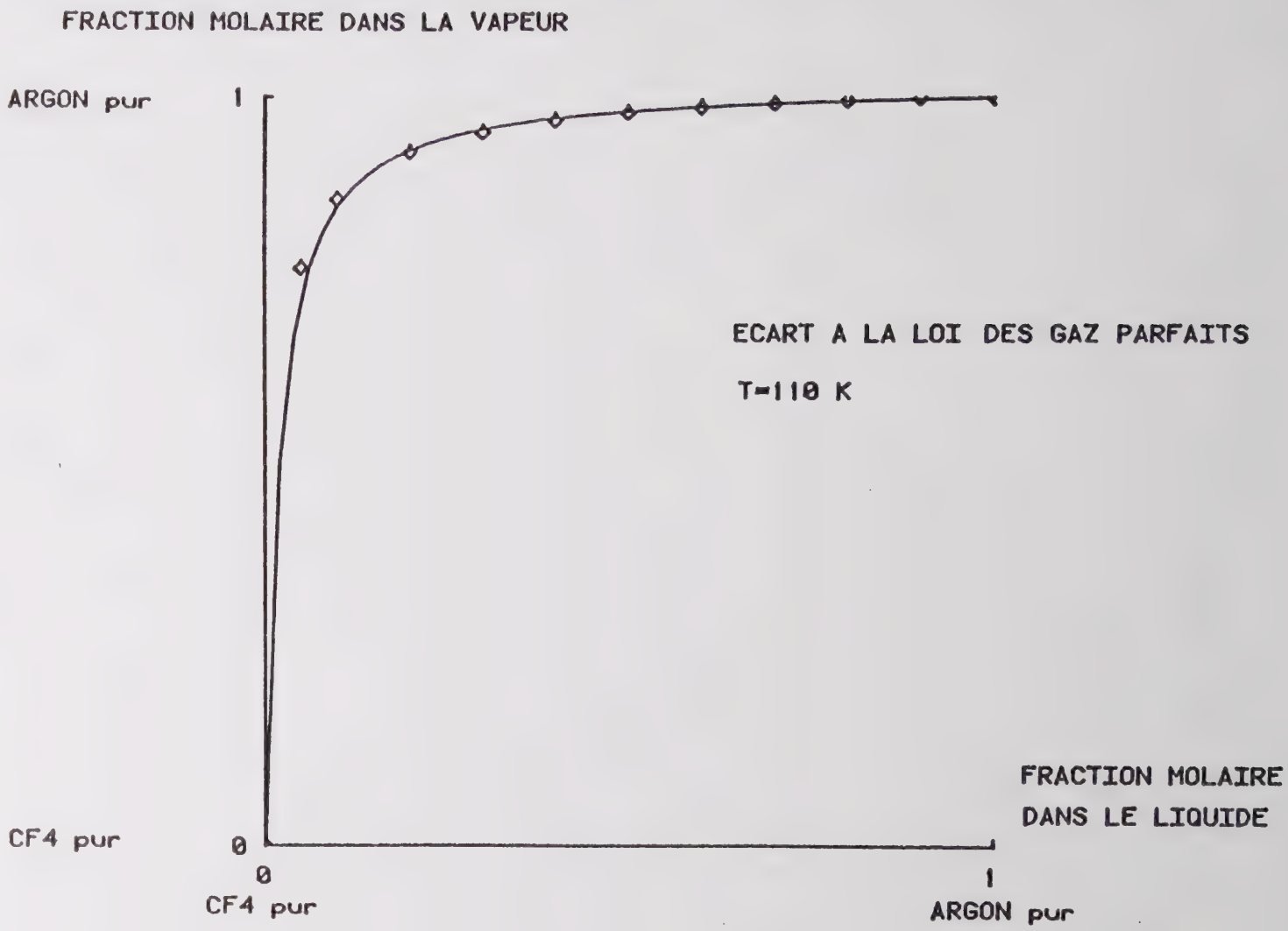

FRACTION MOLAIRE DANS LA VAPEUR
ARGON pur
1
ECART A LA LOI DES GAZ PARFAITS
T=110 K
FRACTION MOLAIRE
DANS LE LIQUIDE
CF4 pur
0
0
CF4 pur
1
ARGON pur

Fig. An.III.4

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. ROUSSON, Thèse 3ème cycle (Orsay 1973).

[2] M. GILBERT, Thèse d'état (Paris 1977).

[3] R. KUBO, Lectures in theoretical physics 1, 120, (1961).

[4] H.M. FOLEY, Phys. Rev. 69, 616, (1946).

[5] P.W. ANDERSON, Phys. Rev. 76, 647, (1949).

[6] R.G. GORDON, J. Chem. Phys. 42, 3658, (1965).

[7] R.G. GORDON, J. Chem. Phys. 43, 1307, (1965).

[8] R.G. GORDON, Advances in magnetic resonance 3, 1, (1968).

[9] G. PLACZEK, Z. Physik. 70, 84, (1931).

[10] S. BRATOS et E. MARECHAL, Phys. Rev. A4, 1078, (1971).

[11] E. MARECHAL, Thèse d'état (Paris 1971).

[12] L.A. NAFIE et W.L. PETICOLAS, J. Chem. Phys. 57, 3145, (1972).

[13] S. BRATOS et J.P. CHESTIER, Phys. Rev. A9, 2136, (1974).

[14] M. PERROT et J. LASCOMBE, J. Chim. Phys. 70, 5, (1973).

[15] J. LASCOMBE, M. BESNARD, P.B. CALOINE, J. DEVAURE et M. PERROT, Molecular motions in liquids (p. 197) Reidel ed. (Dordrecht, 1972).

[16] M. GILBERT et M. DRIFFORD, J. Chem. Phys. 65, 923, (1976).

[17] P. RIGNY, Physica 59, 707, (1972).

[18] E.N. IVANOV, Sov. Phys. J.E.T.P. 18, 1041, (1964).

[19] W.A. STEELE, J. Chem. Phys. 38, 2404, (1963).

[20] P.S. HUBBARD, Phys. Rev. A8, 1429, (1973).

[21] E. KLUK et J.G. POWLES, Mol. Phys. 30, 1109, (1975).

[22] C. BROT et I. DARMON, Mol. Phys. 21, 785, (1971).

[23] A. VINIT, J. LAMBARD, P. NECTOUX et M. GILBERT, Chem. Phys. Lett. 63, 460, (1979).

[24] P. DEBYE, Polar molecules (Reinhold, New York, 1929).

[25] B.J. BERNE et R. PECORA, Dynamic light scattering, John Wiley ed. (New York 1976).

[26] B.J. BERNE, Physical chemistry, vol. 8B, page 539, D. Henderson ed. (Academic Press 1971).

[27] B.J. BERNE et G.D. HARP, Advan. Chem. Phys. 17, 63, (1970).

[28] W.A. STEELE, Adv. Phys. Chem. 34, 1, (1963).

[29] R.E.D. Mac CLUNG, Advances in molecular relaxation and interaction processes 10, 83, (1977).

[30] M.E. ROSE, Elementary theory of angular momentum (New York, Wiley,1957).

[31] WIGNER Gruppen theorie, Friedrich Vieweg und sohn Braunschweig (1931) p. 180.

[32] F. BLIOT, C. ABBAR et E. CONSTANT, Mol. Phys. 24, 241, (1972).

[33] F. BLIOT et E. CONSTANT, Chem. Phys. Lett. 18, 253, (1973).

[34] F. BLIOT et E. CONSTANT, Chem. Phys. Lett. 29, 618, (1974).

[35] R. KUBO, Rep. Prog. Phys. 29, 255, (1966).

[36] G. HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. Van Nostrand ed. (Toronto 1945).

[37] K. ALTMANN et G. STREY, J. Mol. Spectrosc. 44, 571, (1972).

[38] F.N. MASRI et I.R. WILLIAMS, Comp. Phys. Comm. 1, 349, (1970).

[39] D. CHANDLER, J. Chem. Phys. 60, 3500, (1974).

[40] D. CHANDLER, J. Chem. Phys. 60, 3508, (1974).

[41] S. CHAPMAN et T.G. COWLING, Mathematical theory of non uniform gases Cambridge U.P. (Cambridge 1970).

[42] D. LEVESQUE et L. VERLET, Phys. Rev. A2, 2514, (1970).

[43] T. EINWOHNER et B.J. ALDER, J. Chem. Phys. 49, 1458, (1968).

[44] R.J. FINNEY, M. WOLFE et J. JONAS, J. Chem. Phys. 67, 4004, (1977).

[45] H.C. ANDERSEN, D. CHANDLER et J.D. WEEKS, Adv. Chem. Phys. 34, 105, (1976).

[46] M. WOLFE, E. ARNDT et J. JONAS, J. Chem. Phys. 67, 4012, (1977).

[47] J.P. HANSEN et I.R. Mac DONALD, Theory of simple liquids (Acad. Press. 1976).

[48] G.A. MANSOORI, N.F. CARNAHAN, K.E. STARLING et T.W. LELAND, J. Chem. Phys. 54, 1523, (1971).

[49] K.L. RIDER et M. FIXMAN, J. Chem. Phys. 57, 2548, (1972).

[50] B.J. BERNE et J.A. MONTGOMERY, Mol. Phys. 32, 363, (1976).

[51] B. WIDOM, J. Chem. Phys. 32, 913, (1960).

[52] H.H. NIELSEN, Handbuch der Physik (Flügge ed.) Vol. 38, p. 173 Springer Verlag (1959).

[53] G. PLACZEK et E. TELLER, Z. Physik 81, 209, (1933).

[54] E. TELLER, Handbuch und Jarnbuch der Chemische physik akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (1934) Vol. 9, chap. 2, p. 43.

[55] I.M. MILLS, Mol. Phys. 8, 363, (1964).

[56] K. MULLER et F. KNEUBUHL, Chem. Phys. 8, 648, (1975).

[57] W.A. STEELE, J. Chem. Phys. 38, 2411, (1963).

[58] J. HAWKINS-MEAL et S.R. POLO, J. Chem. Phys. 24, 1119, (1955).

[59] J. HAWKINS-MEAL et S.R. POLO, J. Chem. Phys. 24, 1126, (1955).

[60] E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS, Molecular vibrations Mac Graw Hill (New York, 1955).

[61] R.P. FOURNIER, R. SAVOIE, F. BESSETTE et A. CABANA, J. Chem. Phys. 49, 1159, (1968).

[62] F. BESSETTE et A. CABANA, Spect. Acta 25A, 157, (1969).

[63] F. BESSETTE, A. CABANA, R.P. FOURNIER et R. SAVOIE, Can. J. Chem. 48, 410, (1970).

[64] F.P. DALY, A.C. HOPKINS et C.W. BROWN, Spect. Acta A30, 2159, (1974).

[65] M. GILBERT et M. DRIFFORD, J. Chem. Phys. 66, 3205, (1977).

[66] C. HAAS et D. HORNIG, J. Chem. Phys. 26, 707, (1957).

[67] P.N. SCHATZ et D. HORNIG, J. Chem. Phys. 21, 1516, (1953).

[68] R.M. LYNDEN-BELL, Communication privée.

[69] M. YVINEC, Thèse 3ème Cycle (Paris 1977).

[70] M. YVINEC et R.M. PICK, J. Chem. Phys. 71, 3440, (1979).

[71] G.Z. DOGE, Naturfasch Teil A28, 919, (1973).

[72] D. PILLIPOVICH, W. MAYA, B.L. TUFFY, E.C. CURTISS, H. DUBB, E.A. LAWTON, R.D. WILSON, N.N. OGIMACCHI, D.F. SHEEHAN et V. BEDWELL, Cité dans la réf. [79].

[73] N. BARTLETT, J. PASSMORE et E.J. WELLS, Chem. Commun. 7, 213, (1966).

[74] W.B. FOX, J.S. Mac KENZIE, N. VANDERKOOI, B. SUBORNICK, C.A. WAMSER, J.R. HOLMES, R.E. EIBECK et B.B. STEWART, J. Am. Chem. Soc. 88, 2604, (1966).

[75] R. BOUGON, J. CHATELET, J.P. DESMOULIN et P. PLURIEN, C.R. Acad. Sc. Paris C266, 1760, (1968).

[76] R.M. CAMILLE-ASTORGIS, R. BOUGON et J. CHATELET, Note de Travail E.S.U. 199, CEN. Saclay (1969).

[77] W.B. FOX, J.S. Mac KENZIE, E.R. Mac CARTHY, J.R. HOLMES, R.F. STAHL et R. JUURIK, Inorg. Chem. 7, 2064, (1968).

[78] "Oxygen difluoride" Product data sheet. General chemical division Allied chemical corp. Morristown, New Jersey.

[79] E.C. CURTISS, D. PILLIPOVICH et W.H. MOBERLY, J. Chem. Phys. 46, 2904, (1967).

[80] A. MULLER, G. NAGARAJAN et B. KREBS, Spectroscopia Mol. 16, 31, (1967).

[81] S. ABRAMOWITZ et I.W. LEVIN, J. Chem. Phys. 51, 463, (1969).

[82] C.V. BERNEY et A.D. CORMIER, J. Chem. Phys. 58, 4709, (1973).

[83] N. AMINADAV, H. SELIG et S. ABRAMOWITZ, J. Chem. Phys. 60, 325, (1974).

[84] Les informations concernant la stratégie de cet ajustement se trouvent dans les références suivantes :

- B.S. CARBOW, Smoothing by cubic splines, A.N.L. E 3505 December 1968, Argonne III, Illinois.
- C.H. REINSCH, Num. Math. 10, 177, (1967).

[84] ...
- D.E. KNUTH, The art of computer programming, Vol. 3 (addition Wesley publishing inc. 1973).
- D. CONTES et C. de BOOR, Elementary numerical analysis (Mc Graw Hill inc. 1972).

[85] W.H. KIRCHHOFF et D. LIDE Jr. J. Chem. Phys. 51, 467, (1969).

[86] C.J. HOFFMAN et R.G. NEVILLE, Chem. Rev. 62, 1, (1962).

[87] V. PLATO, W.D. HARTFORD et K. HEDBERG, J. Chem. Phys. 53, 3488, (1970).

[88] M. YOST et T.F. ANDERSON, J. Chem. Phys. 2, 624, (1934).

[89] H.S. BOOTH et SWINEHART, J. Am. Chem. Soc. 54, 4751, (1932).

[90] H.S. BOOTH et A.R. BOZARTH, J. Am. Chem. Soc. 61, 2927, (1939).

[91] J. CHATT et A.A. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (London) 3061, (1951).

[92] C.J. WILKINS, J. Chem. Soc. (London) 2726, (1951).

[93] E.L. MUETTERTIES, T.A. BITHER, M.W. FARLOW et D.D. COFFMAN, J. Inorg. Nucl. Chem. (G.B.) 16, 52, (1960).

[94] G. TARBUTTON, E.P. EGAN et J.G. FRARY, J. Am. Chem. Soc. 63, 1782, (1941).

[95] R. BENOIT et J. MICHEL, Note E.S.U. 664, CEA (1962).

[96] L. PAULING et L.O. BROCKWAY, J. Am. Chem. Soc. 57, 2684, (1935).

[97] A. MIRRI, J. Chem. Phys. 47, 2823, (1967).

[98] Y. MORINO, K. KUCHITSU et R. MORITANI, Inorg. Chem. 8, 867, (1969).

[99] E. HIROTA et Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc. 33, 460, (1970).

[100] R.G. SHULMAN, B.P. DAILEY et C.H. TOWNES, Phys. Rev. 78, 145, (1950).

[101] S.N. GHOSH, R. TRAMBAMLO et W. GORDY, J. Chem. Phys. 21, 308, (1953).

[102] H.S. GUTOWSKY et A.D. LIEHR, J. Chem. Phys. 20, 1652, (1952).

[103] M.K. WILSON et S.R. POLO, J. Chem. Phys. 20, 1716, (1952).

[104] I.W. LEVIN et O.W. ADAMS, J. Mol. Spectrosc. 39, 380 (1971).

[105] Je tiens à remercier le Docteur CAVIGNEAU et Madame MOREL de l'INRS qui m'ont fourni la documentation qu'ils possèdent sur la toxicité de PF_3.

[106] G. WILKINSON, J. Am. Chem. Soc. 73, 5501, (1951).

[107] G. WILKINSON, Nature 168, 514, (1951).

[108] A. VINIT, Thèse 3ème Cycle (Paris 1978).

[109] M. GILBERT, Thèse 3ème Cycle (Paris 1973).

[110] J. VIRLET, Thèse d'état (Orsay 1971).

[111] V.C. EWING et L.E. SUTTON, Trans. Far. Soc. 59, 1241, (1963).

[112] W.R. HACKELMAN et P.S. HUBBARD, J. Chem. Phys. 39, 2688, (1963).

[113] F.J. BARTOLI et T.A. LITOWITZ, J. Chem. Phys. 56, 404, (1972).

[114] V.V. MALYSHEV, Teplofiz, Vysok. Temp. 12, 1114, (1974).

[115] L'AIR LIQUIDE, Encyclopédie des Gaz. Elsevier ed. (New York, 1976).

[116] J.A. BEATTIE et al., J. Chem. Phys. 20, 1613, (1952).

[117] THOMAES, Mol. Phys. 5, 301, (1962).

[118] D. Mac CARTHY et A. WEBER, N.B.S. Technical Note 384, (1971).

[119] H.M. RODEL et al. N.B.S. Nasa S.P. 3071, (1972).

[120] M.J. TERRY et al. J. Chem. Therm. 1, 413, (1969).

[121] J.F. MATHEWS, Chemical Reviews 72, 71, (1972).

[122] J.A. BEATTIE, Argon, helium and rare gases, Volume I, G.A. Cook Interscience pub. (New York 1961).

[123] S. ANGUS et B. ARMSTRONG, International Thermodynamic, tables of the fluid state, Argon. Butterworth (Londres,1971).

[124] I.S. BABYL'KES, Propriétés thermodynamiques du fréon 14 Kholodel'naya Tekhnika 5, 70, (1963).

[125] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-chemie Astronomie-geophysic Tecknik, Springer Verlag, Berlin (1967) Vol. 4, sec. 4, p. 190.

[126] J. JONAS, Ann. Rev. Phys. Chem. 26, 167, (1975).

[127] N.A. TALCOTT Jr., Nasa technical note TND 8405 (Avril 1977).

[128] J.M. RUGHEIMER et P.S. HUBBARD, J. Chem. Phys. 39, 552, (1963).

[129] - J. PRAUSNITZ, T. ANDERSON, E. GRENS, C. ECKERT, R. HSIEH et J. O'CONNELL, Computer calculations for multicomponent vapor liquid and liquid-liquid equilibria, Amundson ed. Prentice Hall inc. (Englewood cliffs 1980).

- J. PRAUSNITZ et T.K. SHERWOOD, The properties of gases and liquids, R.C. Ried ed.

[130] IUPAC, Tables of wave numbers for the calibration of spectrometer A.R.M. Cole ed. 2nd ed. Pergamon (Oxford 1977).

[131] NAKAMURA et SCHWARTZ, Applied Optics 7, 1073, (1968).

[132] J. LOADER, Basic laser Raman spectroscopy, Heyden Sadtler ed. (Londres, 1970).

[133] J.P. MARSAULT, Thèse d'état (Paris 1976).

[134] P. NECTOUX, A. VINIT et M. GILBERT, J. Mol. Spectrosc. 84, 146, (1980).

[135] Cette méthode de dépouillement a été élaborée avec le concours de MM. NAULIN et SOULIE (CEN-Saclay).

[136] W.F. EDGELL et R.E. MOYNIHAN, J. Chem. Phys. 45, 1205, (1966).

[137] J.G. SMITH, Mol. Phys. 32, 621, (1976).

[138] D.R. BOYD et M.C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. Ser. A, A231, 55, (1952).

[139] P.N. SCHATZ et I.W. LEVIN, J. Chem. Phys. 29, 475, (1958).

[140] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, Molecular theory of gases and liquids. Wiley ed. (New York,1954).

[141] P. NECTOUX, M. GILBERT et M. DRIFFORD, Mol. Phys. 41, 1329, (1980).

[142] A. BEUGNIES, Microscopie des milieux cristallins. Presses académiques européennes, Dunod (Bruxelles,1969).

[143] Y. GARABOS, R. TEFEU, B. LE NEINDRE, G. ZALCZER et D. BEYSSENS, J. Chem. Phys. 72, 4637, (1980).

[144] J.F. OLSEN et J.M. HOWELL, J. Fluorine Chem. 10, 197, (1977).

[145] K.O. CHRISTE, E.C. CURTISS et C.J. SHACK, Spectra Chimica Acta 31A, 1035, (1975).

[146] M. GILBERT, P. NECTOUX et M. DRIFFORD, J. Chem. Phys. 68, 679, (1978).

[147] I.R. HILLS et D. STEELE, J. Chem. Soc. Farad. II, 71, 555, (1975).

[148] L.A. WEBER, Thermodynamic and related properties of oxygen NBS report 9710, (1978).

[149] M. GILBERT, P. NECTOUX et M. DRIFFORD, Communication à la cinquième conférence internationale de spectroscopie Raman, Freiburg (RFA) (1976).

[150] Ce travail a fait partie du rapport de stage de DEA de L. BELLONI et sera publié ultérieurement : L. BELLONI, P. NECTOUX, A. VINIT, M. DRIFFORD.

[151] PENELOUX, Communication aux journées de thermodynamiques, Clermont Ferrand (1978).